

BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR FISCHEREI

VERÖFFENTLICHUNGEN

des

INSTITUTS

FÜR KÜSTEN- UND BINNENFISCHEREI

HAMBURG

Nr. 99/1988

Büther, H.

Disbui. Bremen Qu

1988

Als Manuskript gedruckt



BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR FISCHEREI

VERÖFFENTLICHUNGEN

DES

INSTITUTS FÜR KÜSTEN- UND BINNENFISCHEREI

HAMBURG

Nr. 99/1988

REGIONALE VERTEILUNG UND GEOBIOCHEMISCHE BEDEUTUNG DER KON-
ZENTRATIONSMUSTER SCHWERFLÜCHTIGER ORGANOCHLORVERBINDUNGEN
IN KLIESCHEN (LIMANDA LIMANDA) DER SÜDLICHEN UND ZENTRALEN
NORDSEE*

von H. Büther

Institut für Küsten- und Binnenfischerei der Bundesforschungsanstalt für Fische-
rei, Außenstelle Cuxhaven, Niedersachsenstraße, 2190 Cuxhaven

* Diese Arbeit wurde dem Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen
als Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt und vom Promo-
tionsausschuß angenommen. Tag der mündlichen Prüfung: 10. 10. 1988.

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Abkürzungen.....	IV
Zusammenfassung.....	VI
Abstract.....	IX
1. Einleitung und Erkenntnisstand.....	1
1.1 Beschreibung der untersuchten schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe (CKW).....	1
1.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften.....	4
1.1.2 Produktion, Anwendung, Beschränkungen.....	9
1.1.3 Anreicherung in der marinen Umwelt.....	12
1.1.4 Metabolismus, Toxizität, Grenzwerte.....	17
1.2 International abgestimmtes "Monitoring" und "Baseline Studies".....	29
1.3 Weitere Untersuchungen zum Belastungszustand der Nordsee mit CKW.....	31
1.4 Weitere Schadstoffe mit Akkumulationspotential in der marinen Umwelt.....	35
1.5 Schadstoffeinträge in die Nordsee.....	38
1.6 Problemstellung.....	40
2. Methodik.....	43
2.1 Probennahme.....	43
2.2 Organentnahme.....	44
2.3 Probenaufbereitung.....	44
2.3.1 Chemikalien und Materialien.....	44
2.3.2 Durchführung.....	45
2.3.3 Modifikationen.....	48
2.4 Gaschromatographische Analyse.....	50
2.5 Auswertung der Chromatogramme.....	51
2.6 Besonderheiten bei der Auswertung.....	51
2.6.1 Manuelle Chromatogrammauswertung.....	51
2.6.2 Interne Standards.....	54
2.6.3 Auswertung der PCB-Konzentrationen.....	54
2.6.4 Auswahl der weiteren CKW.....	55
2.6.5 Nachweisgrenzen.....	55
2.7 Interkalibrierungen.....	56
2.8 Statistische Methoden.....	59
3. Ergebnisse und Diskussion.....	61
3.1 Allgemeine Ergebnisse.....	61
3.1.1 Belastung verschiedener Meeresorganismen mit CKW.....	61

3.1.2	Korrelationen CKW-Konzentrationen mit dem Fettgehalt und der Fischlänge.....	64
3.1.3	Streuung und Verteilung der Meßergebnisse bei Analytik einzelner Individuen.....	70
3.1.4	Belastungsvergleich der Klieschen einzelner Stationen.....	77
3.1.5	Vergleich der Belastung verschiedener Fischarten.....	81
3.1.6	Diskussion.....	84
3.2	Regionale Verteilung der CKW in Klieschen der Nordsee.....	90
3.2.1	Verteilung der Leberfettgehalte.....	90
3.2.2	Verteilung der absoluten Konzentrationen.....	91
3.2.3	Statistische Auswertung.....	104
3.2.4	Konzentrationsmuster.....	114
3.2.5	Korrelation der CKW-Konzentrationen mit dem Fettgehalt und untereinander.....	124
3.2.6	Vergleich der Meßfahrten - Saisonale Einflüsse.....	132
3.2.7	Vergleich mit der Schwermetallkontamination und den Fischkrankheiten der Kliesche.....	142
3.2.8	Vergleich mit weiteren Daten.....	152
3.2.9	Abschließende Diskussion.....	168
4.	Schlußfolgerungen.....	181
5.	Danksagung.....	186
6.	Literatur.....	187
7.	Anhänge	
7.1	Statistische Gleichungen	
7.2	Tabellen mit Original- und statistische Daten	
7.3	Abbildung der Nordsee	

Liste der verwendeten Abkürzungen

BCF	Biokonzentrationsfaktor
BLMP	Bund-Länder-Meßprogramm
BMFT	Bundesministerium für Forschung und Technologie
BMUNR	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CB	Chlorbiphenyl
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
(p,p'-)DDD	2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1-dichlorethan (Dichlordiphenyldichlorethan)
(p,p'-)DDE	2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1-dichlorethen (Dichlordiphenyldichlorethen)
(p,p'-)DDT	2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichlorethan (Dichlordiphenyltrichlorethan)
ΣDDT	(p,p'-)DDT + (p,p'-)DDD + (p,p'-)DDE
DHI	Deutsches Hydrographisches Institut
E	Ost
ECD	Elektronen-Einfangdetektor
EOM	extrahierbares organisches Material
e. u.	Entropie-Einheiten (z. B.: kcal·K ⁻¹ ·Mol ⁻¹)
FK	Forschungskutter
FFS	Fischerei-Forschungsschiff
ΔG°	Freie Standard-Reaktionsenthalpie
GC	Gaschromatograph(ie)
GESAMP	Group of Experts for Scientific Advice on Marine Pollution
ΔH°	Standard-Reaktionsenthalpie
HCB	Hexachlorbenzol
HCBD	Hexachlorbutadien
HCH	Hexachlorcyclohexan
ΣHDL	HCB + Dieldrin + Lindan
ΣHHL	HCB + α-HCH + Lindan
ICES	Internationaler Rat für Meeresforschung (Inter- national Council for the Exploration of the Sea)
INK	Internationale Nordseekonferenz
JMP	Joint Monitoring Program
LC ₅₀	Lethale Konzentration für 50 % der Testorganismen
Max	Maximalwert
MFO	Mischfunktionelles Oxygenasesystem

Min	Minimalwert
N	Nord
NADPH	Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat
OCS	Octachlorstyrol
P	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
P	Signifikanzniveau
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCB-A60	PCB-Konzentration bezogen auf Clophen A60
ΣPCB	CB101 + CB153 + CB138 + CB180
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PCQ	Polychlorierte Quaterphenyle
PCT	Polychlorierte Terphenyle
PeCB	Pentachlorbenzol
ppb	parts per billion (z. B. $\mu\text{g/kg}$)
ppm	parts per million (z. B. mg/kg)
r	Korrelationskoeffizient
R	Gaskonstante
ΔS°	Standard-Reaktionsentropie
SHmV	Schadstoff-Höchstmengenverordnung
T	absolute Temperatur
TDE	= DDD, Tetrachlordiphenylethan
V	Variationskoeffizient
W	West

Zusammenfassung

Zur Analyse der regionalen Verteilung verschiedener chlorierter organischer Verbindungen (HCB, α -HCH, Lindan, EDDT, PCB) im Bereich der Deutschen Bucht und der südlichen und zentralen Nordsee wurden im Dezember 1984, Januar und Mai 1985 und Januar 1986 auf insgesamt 109 Stationen Gewebeproben von Klieschen (*Limanda limanda*) genommen. Zum Vergleich wurde die Belastung von Kabeljau (*Gadus morhua*), Schollen (*Pleuronectes platessa*), Flundern (*Platichthys flesus*) und Muscheln (*Mytilus edulis*) ermittelt.

Die Probenaufbereitung erfolgte durch Homogenisierung und Trocknung der Gewebeproben in einer Achat-Mörsermühle und anschließender Säulenextraktion des Gewebefetts. Nach der Fettbestimmung wurden die Lipide säulenchromatographisch (und mit konzentrierter Schwefelsäure) abgetrennt und die Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) gaschromatographisch nacheinander auf zwei unterschiedlich polaren Kapillarsäulen identifiziert und quantifiziert.

Am höchsten waren erwartungsgemäß die Lebern der Fische mit PCB, gefolgt von EDDT und den anderen Pestiziden belastet. Die mittleren Konzentrationen lagen z. B. in Lebern (Fettgehalt 12.7 - 30.6 %) von Klieschen aus der Deutschen Bucht bei PCB im Bereich von 320 - 1600, bei EDDT im Bereich von 52 - 150, bei Lindan im Bereich von 11 - 43, bei α -HCH im Bereich von 6 - 31 und bei HCB im Bereich von 2 - 18 $\mu\text{g/kg}$ Leberfrischgewicht. Die Höhen der auf das Frischgewicht bezogenen Konzentrationen waren abhängig vom Fettgehalt der Organismen bzw. der Organe. Die lipidbezogenen CKW-Konzentrationen korrelierten häufig negativ mit dem Fettgehalt. Eine Abhängigkeit der Konzentrationen von der Fischlänge bestand im untersuchten Längenbereich nicht. Die Konzentrationsverteilungen der CKW in Klieschen einzelner Stationen konnten zum Teil direkt durch Normalverteilungen angepaßt werden, oder erst nachdem zur Berechnung in einigen Fällen die jeweils höchsten Konzentrationswerte (Ausreißer) entfernt worden waren.

Die Klieschen aus dem Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Tioxidproduktion waren höher mit CKW belastet als Fische von benachbarten Vergleichsstationen. Flundern aus der inneren Deutschen Bucht waren wahrscheinlich aufgrund der Zuwanderung aus der Elbe höher mit HCB kontaminiert als Schollen und Klieschen.

Im Gebiet der Deutschen Bucht (Dezember 1984) nahm die CKW-Belastung der Klieschen von den küstennahen Stationen der inneren Deutschen Bucht in Richtung zur offenen See ab. Bei Ausweitung des Gebiets auf die südliche und zentrale Nordsee blieb dieser Trend jedoch nicht erhalten. Im Januar 1985 wurden die höchsten Konzentrationen von Lindan, DDD und den PCB in Lebern der Klieschen in der Deutschen Bucht und an einigen Stationen (56°N) des dänischen Festlandssockels gefunden. Die Klieschen von Stationen vor der britischen Küste, der Doggerbank und zum Teil von Stationen des dänischen Festlandssockels waren am höchsten mit α -HCH, HCB, DDE und DDT belastet.

Die mit dieser ungleichen Verteilung verbundenen Konzentrationsmuster der CKW entsprachen auf dem Gebiet der Doggerbank ziemlich genau denen vor der britischen Küste. Die Muster in Klieschenlebern aus dem Gebiet des dänischen Festlandssockels ließen sich durch eine Überlagerung der Konzentrationsmuster der Deutschen Bucht und der Doggerbank erklären. Die Ergebnisse zur Verteilung der Schadstoffe in den verschiedenen Regionen wurden durch die aus den Daten von Mai 1985, Januar 1986 und aus älteren Daten (Oktober 1981) gewonnenen Konzentrationsmuster bestätigt. Ein Verdriften von Schadstoffen mit den britischen Küstengewässern in den Bereich der Doggerbank hinein scheint aufgrund der gefundenen Konzentrationsmuster und Konzentrationshöhen wahrscheinlich. Vermutungen einer generellen Abnahme der Kontamination von Meeresorganismen in Richtung zur offenen See wurden damit keinesfalls bestätigt.

Die regionalen Verteilungen der CKW in den Klieschen wurden mit der Schwermetallbelastung derselben Fische und der Häufigkeit von Fischkrankheiten in den verschiedenen Gebieten verglichen. Bei beiden lagen die Maxima zum Teil wie bei einigen CKW auf küstenfernen Stationen der zentralen Nordsee.

Die Fettgehalte der Klieschenlebern gingen von Werten um 20 % im Dezember auf etwa 6 % im Mai zurück. Damit verbunden war eine Änderung des CKW-Belastungsmusters, die im Fall von HCB und α -HCH mit dem Fettgehaltsgradienten korrelierte. Bei DDT und DDD traf dies nicht zu.

Im Januar 1986 waren die Klieschen bei gleichem Leberfettgehalt nur etwa halb so hoch mit CKW belastet wie im Januar 1985. Dies

kann wahrscheinlich mit der durch starke Stürme verursachten Sedimentaufwirbelung und der daraus resultierenden geringeren Belastung der Schwebstoffe mit Organochlorverbindungen erklärt werden.

Aufgrund der Ergebnisse dieser und anderer Arbeiten sollte - auch im Lichte der jüngsten Ereignisse (Robbensterben) - ein Anwendungsverbot chlorierter Pestizide (Lindan) ausgesprochen werden. Außerdem muß zur Entlastung der Nordsee die Entsorgung noch in Benutzung befindlicher PCB-haltiger Produkte strengen Kontrollen unterworfen und die Emission chlorhaltiger Abfallstoffe aus der chemischen Produktion auf ein Minimum reduziert, bzw. durch Produktionsumstellung völlig vermieden werden.

Abstract

Regional distribution and geobiochemical significance of concentration patterns of non-volatile organochlorine compounds in dabs (*Limanda limanda*) of the southern and central North Sea

In December 1984, January and May 1985 and January 1986 at a total of 109 stations in the German Bight and the southern and central North Sea dabs were caught for an investigation of the regional distribution of chlorinated organic compounds such as PCBs, Σ DDT, HCB, α -HCH and lindane. For comparison the contamination of cod (*Gadus morhua*), plaice (*Pleuronectes platessa*), flounder (*Platichthys flesus*) and blue mussels (*Mytilus edulis*) was determined.

The samples were homogenized in a mortar-mill and lipids were extracted in glass columns. After the determination of the fat content, lipids were removed by applying liquid chromatography (and destroyed with concentrated sulfuric acid). Identification and quantification of organochlorine compounds was carried out with a gaschromatograph equipped with ECD and two capillary columns of different polarity.

Fish livers were contaminated most with PCBs, followed by Σ DDT and the other pesticides. Mean concentrations in livers (fat content 12.7 - 30.6 %) of dab from the German Bight were found for PCBs in the range of 320 - 1600, for Σ DDT in the range of 52 - 150, for lindane in the range of 11 - 43, for α -HCH in the range of 6 - 31, and for HCB in the range of 2 - 18 $\mu\text{g/kg}$ liver freshweight. The concentration levels on a freshweight basis depended on the lipid content of the organisms respective to the organs. Concentrations on a lipid basis often increased with decreasing fat content. There was no dependence of contamination on fish length in the examined length intervals. The distribution of concentrations of organochlorine compounds in livers of individual dabs from three separate stations could often be fitted to normal distributions directly or after rejection of exceptionally high values (outliers) in some cases.

Dabs from the dumping area for wastes of the titanium dioxide production were more contaminated with organochlorine compounds than individuals from neighbouring reference stations. In the inner



German Bight flounders showed higher HCB-concentrations than plaice and dabs. The reason for this probably was the migration of some individuals from the Elbe estuary (high HCB-concentrations) into the more open sea.

High levels of organochlorines occurred in fish of the inner German Bight compared to northwestern offshore areas in December 1984. Extending the area to the southern and central North Sea the trend of decreasing contamination towards the open sea could not be confirmed. In January 1985 highest concentrations of lindane, DDD and PCBs were found in dabs of the German Bight and some of the Danish offshore stations. Contamination of dabs from the latter stations and from the stations off the British coast and the Dogger Bank was highest with DDT, DDE, HCB, and α -HCH.

Concentration patterns were similar at the stations off the British coast and on the Dogger Bank, while the patterns found in dabs at the Danish offshore stations could be interpreted as a combination of those of the Dogger Bank and the German Bight. The distribution of contaminants was confirmed by data from May 1985, January 1986 and older data (October 1981). A drift of pollutants with British coastal waters to the Dogger Bank seems possible because of the similar levels and patterns of concentrations found in dab livers in these areas. A general decrease in the contamination of fish with increasing distance from the shore was not found.

Regional distributions of organochlorine compounds in dabs were compared with those of heavy metals in the same individuals and with the prevalence of fish diseases in the different areas. Maxima of both were partly found, similar to the organochlorines, at offshore stations of the central North Sea.

Fat contents of dab livers decreased from quantities around 20 % in December to 6 % in May. A change of concentration patterns accompanied this behaviour. In the case of HCB and α -HCH this change was correlated to the gradient of the lipid content. For DDT, which was in relation to other compounds most concentrated in January 1985 and 1986 and least in May 1985, this was not possible.

In January 1986 dabs were only half as contaminated with organochlorine compounds as in January 1985, though the fat contents were on the same level as in the previous year. This may be explained by the erosion of sediments caused by heavy storms and its effects on the load of organochlorine compounds on suspended particles.

Because of the results of this and other studies and in the light of the latest developments (decease of seals), a prohibition of organochlorine pesticides (lindane) should be introduced. In addition the disposal of PCB containing products should be rigorously controlled. The emission of chlorinated wastes from industrial production has to be minimized respectively completely avoided by change-over of production.

1. Einleitung und Erkenntnisstand

Seit ca. 20 - 25 Jahren wird der seit dem Beginn der industriellen chemischen Produktion ständig steigenden Verschmutzung des Meeres durch schwerabbaubare Substanzen eine zunehmende Bedeutung beigemessen. Im Jahre 1967 wurde vom Internationalen Rat für Meeresforschung (ICES) eine Kommission von Fachleuten aus allen Mitgliedsländern zur Sammlung von Daten über gefährliche bzw. potentiell gefährliche Substanzen, die die Fischerei beeinträchtigen könnten, eingesetzt (ICES, 1974). Eines der Hauptarbeitsgebiete der Kommission war die Sammlung von Informationen zur Belastung des Meeres mit Pestiziden.

Im Jahre 1972 wurde die erste vom ICES koordinierte Bestandsaufnahme der Kontamination von Fischen und Benthosorganismen der Nordsee durchgeführt (ICES, 1974). Seitdem werden kontinuierliche Messungen im jährlichen Rhythmus vorgenommen (s. Kap. 1.2).

Eine Karte der Nordsee mit einigen wichtigen geographischen Angaben und Gebietsbezeichnungen befindet sich vor der hinteren Umschlagseite dieser Dissertationsschrift.

In den Kontaminationsstudien wurde von Anfang an, neben den Konzentrationen der chlororganischen Pestizide, auch die der polychlorierten Biphenyle (PCB), die von Jensen (1966) in Geweben von Fischen, Vögeln und Menschen nachgewiesen worden waren, bestimmt.

1.1. Beschreibung der untersuchten schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe (CKW)

Zu den in Fischen der Nordsee nachgewiesenen chlorierten organischen Stoffen gehören Hexachlorbenzol (HCB), Hexachlorcyclohexan (α -HCH und das γ -Isomere Lindan), DDT (p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan) und dessen Metaboliten DDD (p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan) und DDE (p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan) und die polychlorierten Biphenyle (PCB) (ICES, 1988). Diese Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) wurden auch in den während dieser Arbeit untersuchten Fischen gefunden. Sie sollen deshalb im folgenden näher beschrieben werden.

Tabelle 1:

In Meeresorganismen aus der Nordsee nachgewiesene schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe.

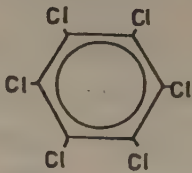
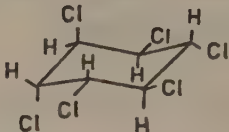
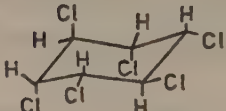
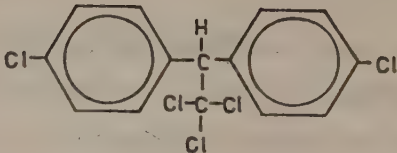
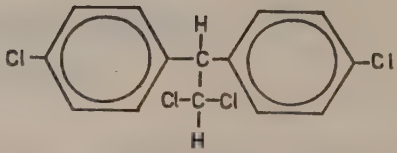
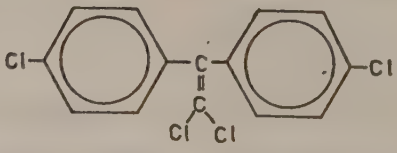
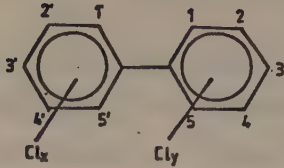
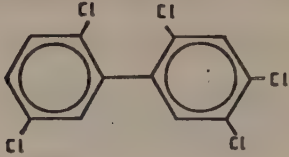
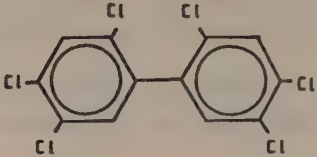
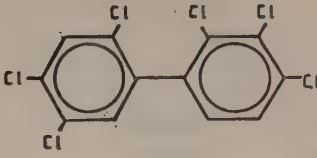
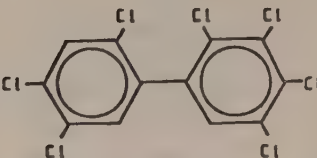
Bezeichnung	Chemischer Name	MW	Strukturformel
HCB	Hexachlorbenzol	285	
α -HCH	alpha-Hexachlor- cyclohexan (aaeeee)	291	
Lindan (γ -HCH)	gamma-Hexachlor- cyclohexan (aaaeee)	291	
p,p'-DDT	2,2-Bis-(p-chlor- phenyl)-1,1,1- trichlorethan	355	
p,p'-DDD	2,2-Bis-(p-chlor- phenyl)-1,1,-di- chlorethan	320	
p,p'-DDE	2,2-Bis-(p-chlor- phenyl)-1,1,-di- chlorethen	318	

Tabelle 1 (Fortsetzung):

In Meeresorganismen aus der Nordsee nachgewiesene schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Bezeichnung	Chemischer Name	MW	Strukturformel
PCB ¹	Polychlorierte Biphenyle x,y = 1-5	188- 499	
CB 101 ²	2,2',4,5,5'-Pen- tachlorbiphenyl	326	
CB 153 ²	2,2',4,4',5,5'- Hexachlorbiphenyl	361	
CB 138 ²	2,2',3,4,4',5'- Hexachlorbiphenyl	361	
CB 180 ²	2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorbiphenyl	395	

MW: Molekulargewicht

1: Die Kombination von zwei Phenylresten mit je einem bis fünf Chloratomen ergibt 209 mögliche Kongenere.

2: Numerierung nach BALLSCHMITER & ZELL, 1980, Auswahl der Chlorbiphenyle s. Text.

1.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

In der Tabelle 1 sind die chemischen Bezeichnungen und die Strukturformeln der während dieser Arbeit hauptsächlich analysierten CKW aufgeführt. Die physikalischen Eigenschaften enthält Tabelle 2. Im allgemeinen sind diese Stoffe lipophil und nur sehr schlecht wasserlöslich.

Sie liegen deshalb im Meerwasser zu einem großen Prozentsatz an Schwebstoffen adsorbiert vor und werden im Fettgewebe der Meeresorganismen angereichert (s. Tabelle 4). Deshalb wurden in der Tabelle 2 die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten zwischen n-Oktanol und Wasser ($\log P$) mit aufgenommen, da diese Werte in der Regel mit den Biokonzentrationsfaktoren (BCF) der betreffenden CKW korrelieren.

Tabelle 2:

Physikalische Eigenschaften einiger Chlorkohlenwasserstoffe (CKW).

CKW	Wasserlöslichkeit $\mu\text{g/l}$ (bei 25 °C)		$\log P$		Dampfdruck Torr (25 °C)	
HCB	5	(1)	6.2	(2)	$1.1 \cdot 10^{-5}$	(2)
α -HCH	2000	(1)	3.9	(5)	$5.5 \cdot 10^{-5}$	(3)
β -HCH	240	(1)	4.0	(5)	$3.7 \cdot 10^{-7}$	(3)
γ -HCH	7800	(1)	3.9	(5)	$1.4 \cdot 10^{-5}$	(3)
DDE	14	(1)	5.7	(2)	$6.5 \cdot 10^{-6}$	(2)
DDD	20	(1)	6.0	(2)	$1.0 \cdot 10^{-6}$	(2)
DDT	5.5	(1)	4.0-6.2	(2)	$1.5 \cdot 10^{-7}$	(2)
PCB	0.02 - 5900*	(7)	4.6-9.6#	(6)	$4 \cdot 10^{-5}$ - $4.9 \cdot 10^{-4}$ *	(6)
CB 28	85 - 260	(7)	5.74	(6)		
CB 52	16 - 46	(7)	6.26	(6)		
CB 101	4.2 - 31	(7)	6.9	(6)		
CB 153	1.1 - 10	(7)	7.4	(6)		

$\log P$: Logarithmus des n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten

*: nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab

#: nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu.

Quellen:

- 1) WEIL et al., 1974
- 2) KONASEWICH et al., 1982
- 3) DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN, 1984, zitiert in CETINKYA, 1985
- 4) PLATFORD, 1982
- 5) ISNARD & LAMBERT, 1988
- 6) BRUGGEMANN et al., 1982
- 7) MACKAY et al., 1980

In der Tabelle 2 sind bei den PCB jeweils größere Wertebereiche angegeben, da die physikalischen und chemischen Eigenschaften vom Chlorierungsgrad des Moleküls abhängig sind. Die mittleren Chlorierungsgrade von vier verschiedenen technischen PCB-Gemischen und anderen CKW sind in Tabelle 3 enthalten. Mit steigender Anzahl von Chloratomen im Molekül nimmt die Neigung zu chemischen Reaktionen, insbesondere unter normalen Umweltbedingungen, ab. Durch die Bindung von Chlor am Kohlenstoffatom wird dieses durch den - I-Effekt des Chlors positiviert und ist damit der Reaktion mit einem elektrophilen Agens (z. B. Sauerstoffoxidation) entzogen. Die Brennbarkeit der CKW nimmt als Konsequenz des hier gesagten mit zunehmendem Chloranteil im Molekül ab.

In den Hexachlorcyclohexanen und im HCB sind alle Kohlenstoffatome mit Chloratomen besetzt. In aromatischen Systemen, wie HCB oder den PCB, wird die C-Cl Bindung durch Mesomeriestabilisierung (+M-Effekt des Chlors) verstärkt. Die Bindungsstärke der aliphatischen C-Cl Bindung beträgt etwa 81 kcal/Mol, die der aromatischen ca. 95 kcal/Mol (WEAST, 1975).

Tabelle 3:

Chlorierungsgrad verschiedener PCB und Pestizide

CKW	Chloratome im Molekül	Gew.(%) Chlor im Molekül
Clophen A30	3 1)	41.4 1)
Clophen A40	4 1)	48.6 1)
Clophen A50	5 1)	54.3 1)
Clophen A60	6 1)	59.0 1)
CB 101	5	54.3
CB 153	6	59.0
CB 138	6	59.0
CB 180	7	62.8
HCB	6	74.7
HCH	6	73.1
DDT	5	50.0
DDD	4	44.3
DDE	4	44.6

1) = Mittelwert in der technischen PCB-Mischung

Während DDT und DDD unter HCl-Abspaltung in DDE bzw. 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1-chlorethen übergehen können, ist im DDE die aliphatische Doppelbindung durch Einbeziehung ins aromatische System unter Mitwirkung der beiden para-Chloratome und der beiden aliphatischen Chloratome sehr stabil (Mesomeriestabilisierung; Tabelle 1).

Die chemische Inertheit der beschriebenen chlorierten Verbindungen war ein wichtiger Grund für den technischen Einsatz der PCB und die Anwendung der chlororganischen Pestizide in der Landwirtschaft.

PCB

Niedrig chlorierte Biphenyle sind dünnflüssig, mit steigendem Chlorgehalt werden sie viskoser und schließlich harzartig fest (FALKNER & SIMONIS, 1982). Die PCB haben eine geringe Wärmeleitfähigkeit, hohe Dielektrizitätskonstanten und sind feuersicher. Wegen der durch die geringe chemische Reaktivität bewirkten hohen Altersbeständigkeit, sind sie für die Elektroindustrie besonders interessant (LORENZ & CLAUS, 1983).

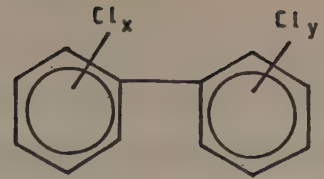
PCB absorbieren Licht im Bereich von 280 bis 320 nm. Trotzdem ist die Photolyse kein signifikanter Abbauprozess, kann aber möglicherweise den einzigen Mechanismus zur Umsetzung hochchlorierter PCB in der Umwelt darstellen (KONASEWICH et al., 1982). Selbst durch kochende, konzentrierte Salpetersäure werden PCB erst durch hundertstündige Behandlung oxidiert (FALKNER & SIMONIS, 1982). Eine vollständige Verbrennung der PCB ist erst bei Temperaturen von über 1000 °C gewährleistet (LORENZ & CLAUS, 1983).

Da eine große strukturelle Ähnlichkeit zwischen den polychlorierten Biphenylen (PCB) und den polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) besteht (Abb. 1), liegt es nahe, daß letztere aus den PCB durch Sauerstoffeinbau und HCl-Abspaltung unter bestimmten Reaktionsbedingungen gebildet werden können. Bei der Pyrolyse verschiedener PCB-Gemische wurden bei Sauerstoffübersättigung bis zu 1000 ppm 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzofuran und bis zu 20 ppm 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzodioxin (Abb. 1) im Pyrolysegas gemessen (SOLDNER & GOLLMER, 1982).

PCB sind unter normalen Bedingungen sehr reaktionsträge und können sich deshalb nach der Freisetzung in der Umwelt anreichern; ande-

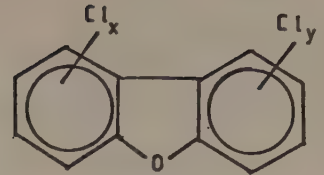
Polychlorierte Biphenyle

PCB; $x, y = 1 - 5$



Polychlorierte Dibenzofurane

PCDF; $x, y = 1 - 4$



Polychlorierte Dibenzodioxine

PCDD; $x, y = 1 - 4$.

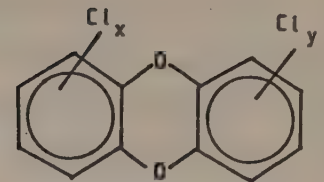


Abb 1: Strukturformeln verwandter polychlorierter Moleküle

rerseits entstehen bei bestimmten Verbrennungstemperaturen die strukturell verwandten PCDF und PCDD in Konzentrationen, die bei Berücksichtigung von deren Toxizität äußerst besorgniserregend sind. Verbrennungen PCB-haltiger Abfälle auf See dürfen aus diesem Grund nur begrenzt und bei Temperaturen von ≥ 1250 °C durchgeführt werden (London-Übereinkommen, in EDOM et al., 1986).

Chlorierte Pestizide

DDT gilt als eine der unpolarsten Substanzen überhaupt. Es ist chemisch sehr stabil, wird aber in Gegenwart von alkoholischer Alkalilösung unter Dehydrochlorierung in DDE umgewandelt. DDD ist ein weiteres Metabolismusprodukt des DDT (s. Kap. 1.1.4), wurde aber auch schon selbst als Insektizid eingesetzt.

DDT, DDD und DDE hydrolysieren bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom pH-Wert verschieden schnell. Die Halbwertszeiten liegen bei pH 5 im Bereich von 80 - 600 Tagen und bei pH 9 im Bereich von 12 bis 190 Jahren. Das Hauptprodukt der DDT-Hydrolyse ist DDE. Obwohl die Reaktion sehr langsam ist, kann sie ein signifikanter Abbaumechanismus des DDTs in der Umwelt sein (KONASEWICH et al., 1982). DDT, DDD und DDE können außerdem durch Photolyse (Sonnenlicht) abgebaut

werden. Es wird aber wegen der großen Affinität der drei Verbindungen zu den Sedimenten nicht angenommen, daß die Photolyse ein entscheidender Eliminierungsmechanismus des DDTs in der marinen Umwelt ist (KONASEWICH et al., 1982). Ähnliche Angaben werden von den Autoren für das Hexachlorbenzol gemacht. Eine nennenswerte Hydrolyse dieses Stoffes in der Umwelt schließen sie aufgrund der geringen Reaktivität als bedeutenden Abbaumechanismus aus. Die Wasserdampf-Flüchtigkeit und der relativ hohe Dampfdruck des HCBs sind die Ursachen für dessen Übergang aus dem Boden in die Atmosphäre (HEINISCH, 1978).

Die Isomeren des Hexachlorcyclohexans sind stabil gegenüber hohen Temperaturen, heißem Wasser und Säuren, werden aber durch alkalische Lösungen dehydrochloriert (MATSUMURA, 1975). Lindan und α -HCH sind für die Gruppe der CKW ziemlich wasserlöslich und haben wie HCB einen relativ hohen Dampfdruck (Tabelle 2).

Bei Versuchen zum Abbau des Lindans unter simulierten Binnenseebedingungen stellten NEWLAND et al. (1969) die Umwandlung eines großen Teils des Lindans in α -HCH fest. Sie führten dies auf die größere thermodynamische Stabilität des α -HCHs zurück. Drei Chloratome des Lindans sind in äquatorialer und drei in axialer Stellung, es ist also in hohem Maße unsymmetrisch und instabiler als α -HCH mit vier äquatorialen Cl-Atomen (höhere Wasserlöslichkeit des Lindans). Beim β -HCH sind alle Chloratome in äquatorialer Stellung, dadurch ist eine hohe Symmetrie und Stabilität bei sehr geringer Polarität erreicht. β -HCH besitzt nur 1/10. der Wasserlöslichkeit von α -HCH (Tabelle 2). Eine weitere Umwandlung des α -HCH zu β -HCH wurde, obwohl von den Autoren aufgrund thermodynamischer Überlegungen vermutet, nicht gefunden (NEWLAND et al., 1969). Die Ausbeuten an α -HCH, Lindan und β -HCH nehmen bei der üblichen Synthese des technischen HCH-Gemisches in angegebener Reihenfolge ab (s. Kap. 1.1.2). Sie sprechen für eine größere Stabilität des α -HCHs, zumindest unter den herrschenden Reaktionsbedingungen.

1.1.2 Produktion, Anwendung, Beschränkungen

PCB

Seit 1929 werden die PCB in der Technik angewendet. Es sind seitdem über eine Million Tonnen PCB produziert worden. Sie werden durch Chlorung von Biphenyl mit Hilfe von Eisen- oder Eisen(III)chlorid-Katalysatoren hergestellt. Je nach Reaktionszeit und -temperatur entstehen verschieden stark chlorierte Handelsprodukte (Tabelle 3). Bis zur Beschränkung im Jahre 1972 wurden die PCB in der Bundesrepublik Deutschland in offenen Systemen, z. B. als Schmiermittel, Weichmacher, Papierbeschichtungsmittel usw., eingesetzt. Ein Jahr später wurde die Verwendung der PCB in der gesamten EG in offenen Systemen verboten, sie durften seitdem nur noch in "geschlossenen" Systemen, wie z. B. in Transformatoren, Kondensatoren und als Hydrauliköle in Bergwerken, benutzt werden. Obwohl der Einsatz in Bergwerken zu den geschlossenen Systemen gerechnet wird, wurden in diesem Bereich allein bis zum Jahre 1980 ca. 10000 t PCB verbraucht, d. h. letztendlich freigesetzt (LORENZ & NEUMEIER, 1983).

In den Ländern der OECD sank die PCB-Produktion ab 1977 erheblich, da in diesem Jahr die Firma Monsanto Industrial Chemicals Co. die Produktion in den USA und in Großbritannien einstellte. Im Jahre 1980 wurden die PCB in den Ländern BRD (7300 t), Frankreich (6500 t), Italien (1500 t) und Spanien (1250 t) und außerdem in einigen Ostblockstaaten (Sowjetunion und Tschechoslowakei) produziert (LORENZ & NEUMEIER, 1983; FRIEGE & NAGEL, 1982; FALKNER & SIMONIS, 1982).

Eine erhebliche Emission der PCB in die Umwelt (> 50000 t) wird noch bis über das Jahr 2000 hinaus durch die noch im Gebrauch befindlichen PCB-haltigen Produkte stattfinden. Dies insbesondere wegen mangelndem Gefahrenbewußtseins der Entsorger und fehlender Kontrolle durch die Behörden (LORENZ & NEUMEIER, 1983).

Neben anderen CKW sind die PCB in der Liste I der EG für wassergefährdende Stoffe, deren Eintrag auf Null reduziert werden soll, enthalten (EG, 1976). Außerdem besteht eine EG-Richtlinie zum Verwendungsverbot der PCB und PCT (Polychlorierte Terphenyle) ab dem 1.7.1986 (BMFT, 1986). Diese Richtlinie ist in allen Mitglieds-län-

dern allerdings noch nicht durchgesetzt, da auf der 2. Internationalen Nordseeschutzkonferenz in London im November 1987 die "Programme zur schrittweisen Einstellung zur bestehenden Verwendung von PCBs/PCTs" unter der Überschrift "Beispiele für ggf. weitere zu erörternde Maßnahmen" belassen wurden (INK, 2., 1987). Selbst nach einem PCB-Verbot wird die Umwelt nicht frei von Neueinleitungen dieser Stoffe bleiben. ERICKSON und Mitarbeiter (1988) wiesen die PCB als Nebenprodukte in einigen technischen chlorierten Verbindungen, wie chlorierten Benzolen, Vinylchlorid und Tetrachlorethen im ppm-Bereich nach. Auch das PCB-Ersatzprodukt Ugilec (Tetrachlorbenzyltoluole) wurde bereits in der Umwelt und in Fischen nachgewiesen (FÜRST et al., 1987; RÖNNEFAHRT, 1987).

DDT

Mit der Entdeckung der insektiziden Eigenschaften des DDTs im Jahre 1939 durch den Schweizer Chemiker P. Müller (Geigy, Basel) erhielt die chemische Schädlingsbekämpfung einen starken Auftrieb. DDT wird durch die Reaktion von Chlorbenzol mit Chloralhydrat bei Anwesenheit von Oleum unter Wasserabspaltung hergestellt (ORGANIKUM, 1971). Sein Einsatz verhalf erstmals zur wirksamen Bekämpfung des Gelbfiebers, der Schlafkrankheit und der Malaria. Müller wurde dafür mit dem Nobelpreis in Medizin ausgezeichnet.

Gesundheitliche Bedenken und die starke Anreicherung des DDTs in der Umwelt haben besonders in den Industrieländern zu einem Verbot dieser Chemikalie geführt. Mit dem DDT-Gesetz von 1972 wurde in der Bundesrepublik Deutschland dessen Einsatz stufenweise verboten. Heute sind Herstellung, Ein- und Ausfuhr, Inverkehrbringen, Erwerb und Anwendung des DDTs untersagt. Der Inlandsabsatz ging bis 1976 praktisch auf Null zurück (MALISCH, 1981).

Hexachlorcyclohexan

HCH wurde erstmals 1825 durch Reaktion von Benzol mit Chlor unter Bestrahlung mit UV-Licht von Faraday synthetisiert. Dieses Verfahren wird noch heute zur Produktion verwendet. Dabei entsteht zu 65 - 70 % α -HCH, zu 7 - 10 % β -HCH, zu 14 - 15 % γ -HCH (Lindan), zu ca. 7 % δ -HCH und zu 1 - 2 % ϵ -HCH. Die Aufspaltung in die Isomeren gelang Van der Linden - daher der Name Lindan - im Jahre 1912. Seit den 40er Jahren wurde HCH als Insektizid in der Land- und

Forstwirtschaft, im Haushalt und Kleingartenbereich und in der Veterinär- und Humanmedizin verwendet. Seit 1978 ist die Anwendung in allen Gebieten auf Lindan beschränkt (LINDAN-WORKSHOP, 1982).

Hexachlorbenzol

Chlorbenzole werden durch Reaktion von Benzol mit elementarem Chlor bei Anwesenheit von Kupferkatalysatoren hergestellt (BEIER, 1968). Hexachlorbenzol wurde im Vergleich zu anderen Pestiziden nur in geringem Maße zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Es wurde z. B. 1945 als Fungizid im 100 Tonnen-Maßstab verwendet, während im gleichen Zeitraum etwa 3 - 4 Millionen Tonnen DDT verbraucht wurden (HEINISCH, 1978). Da die Anwendung des HCBs als Pflanzenschutzmittel seit 1977 in der Bundesrepublik verboten ist (BRUNN, 1982), müssen weitere Quellen für seine Verbreitung in der Umwelt verantwortlich sein. Bis zu 10 % kommt es als Verunreinigung in anderen Pestiziden vor (z. B. Pentachlorphenol = PCP) und entsteht bei der Pyrolyse von mit PCP imprägniertem Papier und Holz bei Temperaturen um 300 °C. Es wird außerdem als Abfallprodukt bei verschiedenen chemischen Synthesen gebildet (HEINISCH, 1978). In geringen Mengen entsteht es auch beim Abbau des Lindans (ENGST et al., 1974). Nach neueren Ergebnissen besteht der Verdacht, daß HCB neben Oktachlorstyrol bei der Verbrennung chlorierter Abfälle auf See gebildet wird (LOHSE, 1988c).

Trotz des Verbots der inländischen Benutzung einer Vielzahl von Pestiziden, z. B. Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, HCB, technisches HCH, Pentachlorphenol, Blei-, Cadmium-, Quecksilber- und Selenverbindungen aufgrund der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung im Pflanzenschutzgesetz (BMUNR, 1987), ist die Bundesrepublik Deutschland einer der weltgrößten Pestizidexporteure (KNIRSCH, 1985).

Viele der in der Bundesrepublik und anderen Industriestaaten verbotenen Pestizide, wie DDT und technisches HCH, werden in Entwicklungsländern bei der Nahrungsmittelproduktion eingesetzt und können prinzipiell über Importe der Nahrungsmittel zurück in die Pestizidexportländer gelangen (KNIRSCH, 1985).

Tabelle 4 (nächste Seite):

Mittlere Konzentrationen chlorierter Kohlenwasserstoffe im Wasser, in Schwebstoffen, in Sedimenten, im Plankton, in Invertebraten, in Fischen, in Meeressäugern und in Seevögeln der Deutschen Bucht und der südlichen Nordsee und im Menschen in ng/kg.

a: nur CB 138; b: nur DDD; c: ohne DDT; d: ohne DDE;
 e: Kieler Bucht; f: ohne DDD; g: nur DDE;
 n. a.: nicht angegeben; n. b.: nicht bestimmt;
 n. n.: nicht nachweisbar.

Quellen:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1: GAUL & ZIEBARTH, 1983; | 13: WEIGELT & ERNST, unveröff., |
| 2: DUINKER & HILLEBRAND, 1979; | zitiert in DHI, 1984; |
| 3: STADLER, 1977; | 14: HARMS et al., 1977/78; |
| 4: BOON et al., 1985; | 15: DELBEKE & JOIRIES, 1985; |
| 5: EDER, 1984; | 16: VAUK & LOHSE, 1977; |
| 6: LOHSE, 1988a; | 17: BECKER et al., 1985; |
| 7: OSTERROHT & SMETACEK, 1980; | 18: LUCKAS & LORENZEN, 1981; |
| 8: DUINKER et al., 1984; | 19: BERTRAM et al., 1985; |
| 9: TEN BERGE & HILLEBRAND, 1974; | 20: ACKER, 1974, zitiert |
| 10: EDER et al., 1981; | in BRUNN, 1982; |
| 11: EIGENE ERGEBNISSE; | 21: SZYMZYNSKI et al., 1986; |
| 12: GOERKE et al., 1979; | 22: MINISTRY OF AGRICULTURE , |
| | FISHERIES AND FOOD, 1983; |

1.1.3 Anreicherung in der marinen Umwelt

Durch Einträge aus Flüssen, aus der Luft oder durch Direkteinleitungen von der Küste gelangen chlorierte Kohlenwasserstoffe in das Meer. Da sie in der Regel nur sehr schlecht wasserlöslich sind (Tabelle 2), lagern sie sich zu einem hohen Prozentsatz an Schwebstoffen an (WILKEN & WIRTH, 1986) und sinken mit diesen zu Boden (EISMA, 1981; OSTERROHT & SMETACEK, 1980). In den Sedimenten sind sie gegenüber dem Wasser angereichert (EDER, 1984), werden dort von Benthosorganismen aufgenommen (EKELUND et al., 1987; NEFF, 1984) und gelangen mit der Nahrung in Fische (COURTNEY & LANGSTON, 1980; RUBINSTEIN et al., 1984), Meeressäugetiere (HARMS et al., 1977/78) und Seevögel (JOIRIS & DELBEKE, 1985; BECKER et al., 1985). Weitere Wege zur Akkumulation der CKW in Fischen sind die direkte Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser und Fisch (SCHNEIDER, 1982) und die Anreicherung in den pelagischen Nahrungsorganismen Phyto- und Zooplankton (HARDING, 1981; DELBEKE & JOIRIS, 1987; LARRSON, 1986).

Tabelle 4:

Kompartiment	Fettgehalt %	Bezug	HCB	α -HCH	Lindan	Σ DDT	PCB	Quelle
Wasser		unfiltriert	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^0$	$1.0 \cdot 10^0$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^0$ ^a	1
Wasser		unfiltriert	$6.0 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^0$	$3.6 \cdot 10^0$	n. b.	$2.1 \cdot 10^0$	2
Wasser, Oberflächenfilm			n. b.	$1.4 \cdot 10^1$	$1.6 \cdot 10^1$	$3.3 \cdot 10^0$	$3.6 \cdot 10^1$	3
Sediment		Trockengew.	$5.1 \cdot 10^1$	$5.0 \cdot 10^0$	$2.0 \cdot 10^1$	$9.5 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^3$	4
Sediment		Feuchtgew.	$2.1 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^2$	$6.0 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^3$ ^b	$1.9 \cdot 10^4$	5
Sediment		Trockengew.	$2.5 \cdot 10^2$	n. b.	$5.0 \cdot 10^1$	$2.5 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^3$	6
Sediment		C-organisch	$5.0 \cdot 10^4$	n. b.	n. b.	$5.0 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^5$	6
Sediment		Trockengew.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	$1.0 \cdot 10^4$ ^e	7
Schwebstoff		Trockengew.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	$1.9 \cdot 10^5$ ^e	7
Schwebstoff		n. a.	$4.6 \cdot 10^3$	n. b.	n. b.	n. b.	$1.8 \cdot 10^5$	8
Phytoplankton	0.04	Feuchtgew.	$6.0 \cdot 10^1$	$9.0 \cdot 10^1$	$2.1 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^2$	$3.5 \cdot 10^3$	9
Zooplankton	0.23	"	$2.1 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^2$	$7.2 \cdot 10^2$	$1.3 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^4$	9
Garnele	1.1	"	n. b.	$2.2 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$ ^d	$8.7 \cdot 10^4$	10
Garnele	1.2	"	$7.0 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^4$	9
Muschel	0.3	"	n. b.	$3.9 \cdot 10^2$	$7.7 \cdot 10^2$	$4.8 \cdot 10^2$ ^d	$2.6 \cdot 10^4$	10
Muschel	0.6	"	$2.0 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^5$	11
Muschel	0.8	"	n. b.	$1.5 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^3$	$4.8 \cdot 10^3$ ^d	$1.0 \cdot 10^5$	10
Muschel	1.6	"	$5.3 \cdot 10^2$	$4.7 \cdot 10^3$	$3.2 \cdot 10^3$	$9.0 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^5$	9
Kabeljau	0.26	"	$1.0 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^2$	$5.3 \cdot 10^3$	$5.2 \cdot 10^4$	9
Kliesche	0.5	"	$4.0 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^2$	$3.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^4$	11
Scholle	2.2	"	$3.0 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^5$	9
Seezunge	2.7	"	n. b.	$4.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$	$8.0 \cdot 10^3$ ^c	$2.1 \cdot 10^5$	12
Hering	6.5	"	$8.3 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^4$	$6.4 \cdot 10^3$	$7.6 \cdot 10^4$	$4.1 \cdot 10^5$	9
Flunderleber	10.2	"	$1.7 \cdot 10^4$	$8.0 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^4$	$4.1 \cdot 10^4$	$5.9 \cdot 10^5$	11
Klieschenleb.	17.9	"	$1.4 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^4$	$9.3 \cdot 10^4$	$7.9 \cdot 10^5$	11
Schollenleber	18.8	"	$3.1 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^4$ ^c	$6.4 \cdot 10^5$	13
Kabeljauleber	37.9	"	$2.0 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^6$	11
"	39.6	"	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	$2.3 \cdot 10^6$	13
"	5.5	"	n. b.	$5.7 \cdot 10^4$	$7.0 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^5$ ^b	n. b.	13
Seehund,								
Blubber	82.0	"	n. b.	n. b.	$2.4 \cdot 10^5$	$7.0 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^7$	14
Walblubber	94.7	"	n. b.	n. b.	$1.8 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^7$	14
Lumme, Muskel	0.73	"	n. b.	n. b.	$1.0 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^5$ ^g	$5.5 \cdot 10^6$	15
Lumme, Leber	3.8	"	n. b.	n. b.	$9.0 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^6$ ^g	$7.2 \cdot 10^7$	15
Silbermöwe	(100)	Fettgehalt	$9.0 \cdot 10^5$	n. b.	$3.5 \cdot 10^6$	$5.5 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^8$	16
" Eier	n. b.	Feuchtgew.	$4.5 \cdot 10^5$	n. b.	$2.0 \cdot 10^3$	$4.0 \cdot 10^5$	$7.0 \cdot 10^6$	17
" "	n. b.	Feuchtgew.	$1.0 \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^3$	n. n.	$2.3 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^6$	18
Mensch:								
Blut, BRD	n. a.	Liter	$3.9 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^6$	19
Fett, "	(100)	Fettgehalt	$6.1 \cdot 10^6$	$7.0 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^6$	19
" , "	(100)	Fettgehalt	$5.6 \cdot 10^6$	n. b.	n. b.	$5.5 \cdot 10^6$ ^f	$8.3 \cdot 10^6$	20
" , Polen	(100)	"	$2.2 \cdot 10^5$	$8.0 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^6$	n. b.	21
" , Großbr.	(100)	"	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	$7.0 \cdot 10^5$	22

Die Akkumulation der CKW in den abiotischen Kompartimenten und in Organismen verschiedener trophischer Niveaus ist in der Tabelle 4 zusammengestellt. DUURSMA und Mitarbeiter (1986) untersuchten die Anreicherung der PCB in Seston, Plankton, Benthosorganismen und Fischen anhand der Verteilungskoeffizienten zwischen den Kompartimenten. Sie erhielten ähnliche Ergebnisse, wie die in Tabelle 4 dargestellten.

Besonders starke Anreicherungen werden in den Schwebstoffen gegenüber dem umgebenden Wasser beobachtet. Dies ist mit der großen Oberfläche und mit dem hohen organischen Kohlenstoffgehalt des suspendierten Materials erklärbar (FALKNER & SIMONIS, 1982). Auch gegenüber den Sedimenten sind die CKW in den Schwebstoffen angereichert. Dies wird durch den hohen biologischen Umsatz in den Sedimenten erklärt (OSTERROHT & SMETACEK, 1980). Das biologische Material und der organische Kohlenstoff der herabsinkenden Schwebstoffe wird von den Bodenorganismen mit den daran adsorbierten CKW aufgenommen. In den Sedimenten sind die CKW in erster Linie an den organischen Kohlenstoff gebunden (LOHSE, 1988a; Tabelle 4).

In den Meeresorganismen ist der Gehalt der CKW im Gewebe zu einem hohen Prozentsatz durch den Fettgehalt gesteuert. Die Tabelle 4 zeigt deutlich die zunehmenden Konzentrationen aller CKW mit steigendem Fettgehalt. Dabei werden HCB, Σ DDT und die PCB stärker als α -HCH und Lindan aus dem Wasser angereichert.

VANDAMME & MAERTENS (1983) untersuchten die Akkumulation einiger CKW in Meeresorganismen verschiedener trophischer Niveaus (Wurm bis Kabeljau), bezogen die Konzentrationen jeweils auf den Fettgehalt (0.7 - 3.3 %) und stellten keine wesentlichen Belastungsunterschiede zwischen den untersuchten Arten fest. Dies spräche für eine direkte Gleichgewichtseinstellung zwischen dem umgebenden Wasser und dem Fett des betreffenden Organismus oder Organs, ohne daß eine Anreicherung über die Nahrung oder aus den Sedimenten einen entscheidenden Einfluß hätte. Der Stoffaustausch findet dabei entweder direkt durch die äußere Haut oder über die Kiemen und Blutbahn statt.

Aufnahme und Abgabe der CKW können durch die folgende Gleichung 1 beschrieben werden:

$$\frac{dC_O}{dt} = k_1 \cdot C_W - k_2 \cdot C_O \quad (\text{Gl. 1})$$

mit C_O = Konzentration im Organismus; C_W = Konzentration im Wasser; k_1 = Geschwindigkeitskonstante der Aufnahme; k_2 = Geschwindigkeitskonstante der Abgabe.

Die Konzentration im Organismus zum Zeitpunkt t wird beschrieben durch Gleichung 2:

$$C_{Ot} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_W \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \quad (\text{Gl. 2})$$

und der "Gleichgewichtszustand" (eigentlich: steady state) durch Gleichung 3:

$$C_{Ost} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_W = BCF \cdot C_W \quad (\text{Gl. 3})$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Aufnahme und Abgabe wird Biokonzentrationsfaktor (BCF) genannt (ERNST, 1984). Der BCF ist, wie schon oben erwähnt, bei schwerabbaubaren Substanzen mit dem n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (P) korreliert. Experimentelle Bestimmungen ergaben:

Fisch: $\log BCF = 0.542 \cdot \log P + 0.124$ (NEELY et al., 1984)

Fisch: $\log BCF = 0.85 \cdot \log P - 0.7$ (VEITH et al., 1979)

Muschel: $\log BCF = 0.74 \cdot \log P - 0.53$ (ERNST, 1979).

Diese Beziehungen gelten nur, wenn ein metabolischer Abbau keine wesentliche Rolle spielt. Experimentell ermittelte Biokonzentrationsfaktoren wurden von ERNST (1984) zusammengetragen:

HCB: 600 - 18500 (ERNST, 1986)

α -HCH: 110 - 2750

Lindan: 84 - 1240

DDD: 9110 (Muschel)

DDT: 1300 - 38000

PCB: 1200 - 85000

Die großen Schwankungen sind durch den Bezug auf das Frischgewicht verursacht. Auch hier wird die geringere Anreicherung von α -HCH und Lindan deutlich.

MATSUO (1980) berechnete aus den experimentell von VEITH et al. (1979) ermittelten Abhängigkeiten des BCF (PCB) von der Temperatur nach den Formeln (Gl. 4 und 5):

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln BCF \quad (\text{Gl. 4})$$

$$R \cdot \ln BCF = - \Delta H^0/T + \Delta S^0 \quad (\text{Gl. 5}),$$

daß die Bioakkumulation der PCB ein endothermer Vorgang ist. Er erhielt für die Enthalpie-Änderung Werte von +7.3 bis +18.5 kcal/Mol, die aber durch die hohen Entropie-Änderungen von +0.04 bis +0.08 e. u. ($\text{kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$) überkompensiert werden. Die Abnahme der freien Energie liegt damit etwa bei 7 kcal/Mol. Erklärt wird dieser interessante Sachverhalt mit der Zunahme der Bewegungsenergie der freien Wassermoleküle durch die größere Beweglichkeit (ΔH^0 ist positiv) und die damit verbundene hohe Entropiezunahme in der wäßrigen Phase beim Übergang der lipophilen Stoffe in die Fettphase.

Neben der Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser und Organismus spielt die Nahrungsaufnahme eine wichtige Rolle, obwohl über deren Einfluß konträre Meinungen und Ergebnisse vorliegen. Die Bioakkumulation aus der Nahrung wird Biomagnifikation genannt (ERNST, 1984). SCHÄFER et al. (1976) fanden auch bei Bezug auf das Fettgewicht eine Zunahme der CKW-Konzentrationen auf höheren trophischen Stufen (Polychaeten - Raubfische 1. Ordnung (Kliesche) - Raubfische 2. Ordnung (Kabeljau)). Ausserdem stieg die Belastung mit EDDT und PCB mit zunehmenden Körpergewicht der Kabeljaus (*Gadus morhua*) an. Dies wird mit der Änderung der Nahrungszusammensetzung mit zunehmendem Alter erklärt (ERNST, 1984). OPPERHUIZEN & SCHRAP (1988) fanden bei der PCB-Aufnahme aus der Nahrung in Fischen (*Poecilia reticulata*) eine Kinetik erster Ordnung bei der Biomagnifikation. Im Konzentrationsbereich von 6 bis 150 $\mu\text{g/g}$ in der Nahrung stellten sie eine fünfzigprozentige Aufnahmeeffizienz der PCB aus der Nahrung in den Fisch fest.

Insbesondere bei Meeressäugern und Seevögeln spielt die Gleichgewichtseinstellung gegenüber der Nahrungsaufnahme nur noch eine un-

tergeordnete bzw. überhaupt keine Rolle mehr (Tabelle 4). Dadurch sind die Seehunde und Wale im Vergleich zu den anderen Meeresorganismen am höchsten mit CKW belastet. Wegen des Zusammenhangs zwischen der Organochlor-Belastung der Tiere und der Schwächung des körpereigenen Immunsystems (HARWOOD et al., 1988), ist es im Lichte der jüngsten Ereignisse (Seehundsterben) dringend erforderlich, die CKW-Emissionen drastisch zu reduzieren, um diesen chemischen Stressfaktor auszuschalten.

Da sich die Ausscheidung von mit der Nahrung aufgenommenen lipophilen CKW über einen längeren Zeitraum erstrecken kann (GOERKE & ERNST, 1977), wird die "steady-state"-Konzentration an CKW in Meeresorganismen nicht nur von der Konzentration im umgebenden Wasser abhängen, sondern auch durch die mit der Nahrung bzw. durch die direkt aus den Sedimenten aufgenommenen CKW beeinflusst sein (s. Kap. 3). Ich schlage deshalb folgende Gleichung 6 zur Beschreibung der "steady-state"-Konzentration in Meeresfischen vor:

$$C_{Ost} = BCF \cdot C_W + A_1 \cdot C_N + A_2 \cdot C_S - M \cdot C_O \quad (Gl. 6)$$

mit C_N = Konzentration in der Nahrung; C_S = Konzentration in den Sedimenten; A_1 = Anreicherungsfaktor aus der Nahrung (abhängig von der Nahrungsaufnahme und der Nahrungszusammensetzung); A_2 = Anreicherungsfaktor aus den Sedimenten (abhängig vom Kontakt zwischen Sedimenten und Organismus); M = Metabolismusfaktor (abhängig von der Metabolisierbarkeit der entsprechenden Verbindung durch den spezifischen Organismus). Eine neuere Übersicht über das Bioakkumulationsverhalten persistenter organischer Chemikalien in aquatischen Organismen gibt CONNELL (1988).

1.1.4 Metabolismus, Toxizität, Grenzwerte

Metabolismus

Viele der in den Meeresorganismen angereicherten CKW werden aufgrund der oben beschriebenen chemischen Eigenschaften so gut wie überhaupt nicht biologisch abgebaut. Dies ist einer der Gründe für die erhebliche Akkumulation dieser Stoffe in der Biosphäre.

Der wenn auch sehr geringe Abbau der CKW kann wahrscheinlich durch Mikroorganismen des Meeres, wie *Pseudomonas* und *Vibrio* Bakterien,

durch Benthos-Organismen oder durch die Fische selbst geschehen (zusammengefaßt in: ERNST, 1984). Der Metabolismus verläuft so, daß die stark lipophilen Moleküle durch enzymatischen Einbau von Hydroxylgruppen bzw. durch Konjugation mit hydrophilen Gruppen - wie Sulfat, Glycin, Glucuronsäure oder Glutathion - wasserlöslich gemacht werden und vom Organismus dann ausgeschieden werden können. Das für die primäre Hydroxylierung benötigte mischfunktionelle Monooxygenasesystem (MFO) vom Cytochrom-P450-Typ und einige der die Konjugationen katalysierenden Enzyme wurden auch in Fischen nachgewiesen (BEND et al., 1977; MURTY, 1986).

Während der Metabolismus der Schadstoffe normalerweise der Entgiftung dient, können einige Chemikalien (z. B. CKW) enzymatisch zu hochreaktiven, elektrophilen Metaboliten - wie z. B. Epoxiden, freien Radikalen usw. - umgewandelt werden, welche wiederum cytotoxische, teratogene, mutagene und karzinogene Effekte durch Reaktionen mit cellularen Bestandteilen hervorrufen können (BUHLER & WILLIAMS, 1988).

PCB

Bei Untersuchungen zum Abbau verschieden stark chlorierter Biphenyle durch den marinen Polychaeten *Nereis virens* stellten ERNST et al. (1977) hydroxylierte Chlorbiphenyle als wahrscheinlichste Abbauprodukte fest. Di- und Trichlorbiphenyl wurden im Gegensatz zu Pentachlorbiphenyl sehr schnell abgebaut. Der Zusammenhang zwischen der Struktur der PCB und der biochemischen Abbaubarkeit war Gegenstand der Untersuchungen von JENSEN & SUNDSTRÖM (1974) und SCHULTE & ACKER (1974). Danach werden zwei vicinale Wasserstoffatome im PCB-Molekül, am besten in den 3,4- Positionen, für einen schnellen Abbau benötigt. Bei Vorliegen von Chloratomen in 2,4,5-, 2,3,4,5- und 2,3,5,6- Positionen sind die PCB-Moleküle gegenüber dem Abbau weitgehend resistent. Aus diesem Grunde werden in Fischen auch hauptsächlich die höher chlorierten Biphenyle gefunden.

Die durch die Höchstmengenverordnung (s. Grenzwerte) u. a. reglementierten Chlorbiphenyle CB 28 (2,4,4'- Trichlorbiphenyl) und CB 52 (2,2',5,5'- Tetrachlorbiphenyl) werden im Fett der Nordseefische nur in Spuren im Verhältnis zu den höher chlorierten CB 101, CB 153, CB 138 und CB 180 (Strukturen s. Tabelle 1) gefunden (u. a. eigene Ergebnisse), obwohl in den letzten zehn Jahren beim Ver-

brauch eine Verschiebung zugunsten niedrig chlorierter PCB (Hauptanteil 1977: PCB mit 54 Gew.-% Cl; Hauptanteil 1980: PCB mit 42 Gew.-% Cl) eingetreten ist (LORENZ & NEUMEYER, 1983). Auch von BALLSCHMITER et al. (1978) wurden in der Leber mariner Fische hauptsächlich die Penta-, Hexa- und Oktachlorbiphenyle registriert, die aufgrund ihrer Struktur sehr stabil sein sollten. Diese Anreicherung der höher chlorierten Biphenyle in Organismen kann z. T. allerdings auch auf die bessere Wasserlöslichkeit der niedrigchlorierten zurückzuführen sein.

Neben hydroxylierten PCB und einigen unbestimmten polaren Metabolismusprodukten wurden mit Methylsulfonresten konjugierte PCB als Abbauprodukte des Seehundmetabolismus festgestellt (JENSEN & JANSSEN, 1976). Die PCB sind in der Lage, das schadstoffabbauende MFO-System in Fischen zu induzieren (ADDISON et al., 1979; LIDMAN et al., 1976) und damit den eigenen Abbau zu katalysieren.

ERNST und Mitarbeiter (1986) untersuchten die Eliminierung einiger PCB an verschiedenen marinen Organismen. Sie fanden z. B. bei den Kongeneren CB 101 und CB 153 Eliminierungshalbwertszeiten von 5.2 bzw. 8.9 Wochen in der Flunder (*Platichthys flesus*). Die Ausscheidungsgeschwindigkeiten nahmen generell mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab.

DDT

Der Metabolismus des DDTs führt im Fisch hauptsächlich zu stabilen Metaboliten DDE und DDD (MURTY, 1986). Der Abbau des DDTs zu DDE wird durch DDT-Dehydrochlorinase, einem Glutathion-abhängigen Enzym, katalysiert, das auch DDD zu dem DDE-analogen 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1-chlorethen abbaut. DDT-resistente Fliegenstämme verfügen über eine hohe Aktivität dieses Enzyms (MATSUMURA, 1975).

Der genaue Mechanismus des DDT-Abbaus zum DDD ist bisher ungeklärt. Es wurde aber beobachtet, daß DDT unter anaeroben Bedingungen in vitro zu DDD durch das NADPH-abhängige Cytochrom-P450-System metabolisiert wird (ZAIDI & BANERJEE, 1987). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu CCl_4 und Halothan vermuten BAKER und VAN-DYKE (1984), daß DDT reduktiv über ein freies Radikal-Intermediat zu DDD dechloriert wird, ähnlich dem von AHR et al. (1982)

vorgeschlagenen Mechanismus des Abbaus von Halothan (CF_3CHClBr) zu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

Über weitere Metaboliten ist bei Fischen nur wenig bekannt (MURTY, 1986). ADDISON & WILLIS (1978) vermuten, daß DDT im Fisch nur bis zum DDE und DDD metabolisiert wird. Alle weiteren, in anderen Organismen identifizierten Metaboliten bestehen aus der ursprünglichen 4,4'-Dichlordiphenylmethanstruktur mit verschiedenen aliphatischen Resten (ERNST, 1984; MATSUMURA, 1975). Die sehr geringe Abbaubarkeit der DDT-Struktur wird durch den stabilisierenden Einfluß der beiden para-Chloratome bewirkt. Bei Austausch der Chloratome gegen verschiedene andere Reste nimmt die Bioakkumulation erheblich ab (METCALF, 1977). Der Ersatz durch zwei Methoxygruppen (Methoxychlor, ein DDT-Ersatzprodukt) bewirkt z. B. nur noch eine Anreicherung von 2 % gegenüber DDT. Methoxychlor ist bisher in marinen Organismen der Nordsee nicht gefunden worden.

Der Abbau des DDTs zu DDE und DDD verläuft in der Forellenart *Salvelinus fontinalis* mit Halbwertszeiten von 1 bis 3 Jahren. Die Abbaugeschwindigkeit wird erheblich von der Temperatur beeinflusst. ZINCK & ADDISON (1975) fanden eine Verdoppelung der Abbaugeschwindigkeit in diesem Fisch bei Temperaturerhöhung von 2 °C auf 18 °C.

HCH

Zwei mögliche Wege, die durch Charakterisierung einzelner Metaboliten gefunden wurden, werden für den Metabolismus des Lindans diskutiert (Abb. 2). Eine ausführliche Beschreibung des weiteren Metabolismus der Zwischenstufen geben ENGST et al. (1977). Bei Abbauprobeversuchen des Lindans durch marine Polychaeten wurde das in Lindan-Metabolismusstudien der Ratte ebenfalls beobachtete 2,4,6-Trichlorphenol (Abb. 2) identifiziert (ERNST, 1984).

Wie durch Tetrachlormethan wird die Lipid-Peroxidation in der Ratte Leber auch durch Lindan induziert (GOEL et al., 1988). Als Mechanismus für diese Reaktion wird allgemein eine radikalische Zwischenstufe angenommen, die durch Reduktion des Moleküls und Chloridabspaltung an der Sauerstoffbindungsstelle des Cytochrom-P450 gebildet wird (BÜTHER et al., 1986). Auch durch HCB und PCB kann die Lipid-Peroxidation induziert werden. Es scheinen deshalb bei

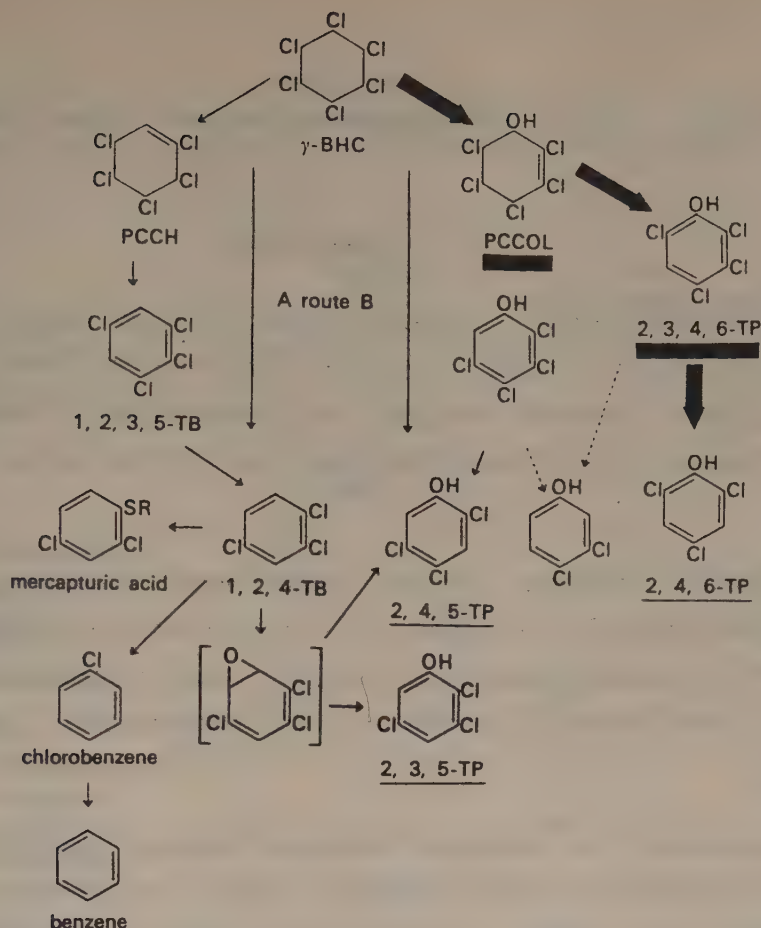


Abb. 2: Metabolismus des Lindans in der Ratte (aus MATSUMURA, 1975); Abk.: PCCH = Pentachlorcyclohexen, PCCOL = Pentachlorcyclohexenol, TB = Tri- bzw. Tetrachlorbenzol, TP = Tri- bzw. Tetrachlorphenol.

diesen Verbindungen ähnliche metabolische Abbauewege wie vom DDT zum DDD vorzuliegen.

Eine weitere Form der Transformation des Lindans ist die Isomerisierung zu α -HCH in marinen Sedimenten (BENEZET & MATSUMURA, 1973). Die gleiche Beobachtung wurde von NEWLAND et al. (1969) bei Freilandversuchen gemacht (s. Kap. 1.1.1).

HCB

HCB kann durch Muscheln zu Metaboliten verschiedener Polarität transformiert werden. Eines dieser Abbauprodukte wurde als Methylthiopentachlorbenzol identifiziert. Dieser Metabolit wurde auch in Muscheln von der deutschen und der holländischen Küste gefunden (ERNST, 1986; QUIRIJNS et al., 1979). Bei marinen Fischen sind ähnliche metabolische Mechanismen nicht beobachtet worden. LU & METCALF (1975) fanden in einem Süßwasser-Modellökosystem und

SANBORN et al. (1977) in Süßwasserfischen einen nur geringen Abbau des HCBs.

Toxizität

Aquatische Organismen reagieren zumeist sehr empfindlich gegenüber den meisten in der Landwirtschaft und anderen Bereichen eingesetzten Pestiziden. Deshalb werden neu produzierte organische Chemikalien an Fischen als Testorganismen auf ihre potentielle Toxizität geprüft.

Die einfachste Methode ist die Bestimmung des LC_{50} -Wertes, derjenigen Konzentration, bei der 50 % der Testorganismen innerhalb 24, 48 oder 96 Stunden gestorben sind. Eine Zusammenstellung einiger LC_{50} -Werte für verschiedene marine Organismen ist in Tabelle 5 enthalten.

Da im Meerwasser um mehrere Größenordnungen geringere CKW-Konzentrationen gemessen werden (Tabelle 4), sind die LC_{50} -Werte der akuten Toxizität nicht relevant für die Organismen der Nordsee. Sie geben aber einen ersten Eindruck über die relative Toxizität der entsprechenden Verbindungen. Zur Beurteilung des Gefährdungspotentials durch die CKW ist die Langzeittoxizität geringer Konzentrationen und die kombinierte Toxizität mehrerer gleichzeitig im Wasser anwesender Substanzen von großer Bedeutung.

Neben Fischen werden häufig Algen für Toxizitätstests verwendet. Bei diesen werden die Hemmung des Wachstums und der Photosynthese in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration im Wasser als Maß für die toxische Wirkung der angewendeten Stoffe ermittelt. In einer von ERNST (1984) zusammengestellten Auflistung ergeben sich signifikante Schädigungen bei folgenden Konzentrationsbereichen:

PCB: 1 - 10 $\mu\text{g/l}$
 DDT: 1 - >100 $\mu\text{g/l}$
 DDE: 0.2 - 10 $\mu\text{g/l}$

Verschiedene, gemeinsam im Wasser gelöste CKW können synergistische toxische Wirkungen ausüben. MOSSER et al. (1974) fanden bei Konzentrationen von 10 $\mu\text{g/l}$ PCB oder 100 $\mu\text{g/l}$ DDE eine nur schwache Inhibierung des Wachstums der Alge *Thalassiosira pseudonana*.

Tabelle 5:

Lethale Konzentration einiger CKW für Meeresorganismen (nach ERNST, 1984).

Substanz	Art	24 h	LC ₅₀ (mg/l) 48 h	96 h	Bedin- gungen	Quelle
Clophen A 30	Garnele (Crangon Crangon)		0.3 - 1		S	1
Clophen A 40	" "		1 - 3.3		S	1
Clophen A 50	" "		3.3 - 10		S	1
DDT	" "		0.0033 - 0.01		S	1
DDT	Scholle (Pleuronectes platessa)		0.3 - 1		S	1
Gamma-HCH	Garnele (Crangon Crangon)		0.001 - 0.0033		S	1
Arochlor 1016	Grass Shrimp (Palaemonetes pugio)			0.0125	F	2
Arochlor 1254	" "			0.007	S	3
Arochlor 1231	Killifish (Fundulus heteroclitus)	25			F	4
DDT	Striped Killifish (Fundulus majalis)	0.003	0.002	0.001	S	5
DDT	Longnose Killifish (Fundulus similis)	0.0055	0.0055		F	6
Lindan	Pink shrimp (Penaeus duorarum)			0.00017	F	7
Lindan	Grass shrimp (Palaemonetes pugio)			0.0044	F	7
Lindan	Striped Killifish (Fundulus majalis)	0.028	0.028	0.028	S	5
Lindan	Longnose Killifish (Fundulus similis)	0.3	0.24		F	6

S = stationäre Bedingungen; F = Durchflußsystem

Quellen:

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1 = PORTMAN & WILSON, 1971; | 5 = EISLER, 1970b; |
| 2 = HANSEN et al., 1974; | 6 = HOLDEN, 1973a; |
| 3 = ROESIJJADI et al., 1976; | 7 = SCHIMMEL et al., 1977a |
| 4 = KINTER et al., 1972; | |

Bei gemeinsamer Gabe beider CKW wurde das Wachstum auf 5 % des Kontrollwertes vermindert.

Eine Zusammenstellung der Gewebeschäden aquatischer Organismen (benthische und Fische), durch kontrollierte Anwendung einer Vielzahl von verschiedenen Umweltkontaminanten und potentiellen Carcinogenen, wurde von MEYERS & HENDRICKS (1982) veröffentlicht. Danach werden durch DDT, Lindan und den PCB hauptsächlich Schäden an inneren Organen, wie Leber, Niere, Gonaden, Milz und Magen-Darmtrakt, verursacht. Leider wurden von den Autoren keine Konzentra-

tionsbereiche angegeben, in denen die zugesetzten Schadstoffe wirksam waren.

Auch der Hormonhaushalt der Fische wird durch CKW gestört. FREEMAN et al. (1982) fanden bei Fütterungsversuchen von Kabeljau (*Gadus morhua*) mit 1-50 $\mu\text{g/g}$ in Gelantine eingekapselten PCB in der Nahrung bei allen Konzentrationen einen veränderten Steroid-Hormon-Metabolismus.

Die Wirkung des DDEs auf die Reproduktion von Vögeln - Zerbrechen der Eier wegen dünner Schalen - wird schon seit einiger Zeit beobachtet und diskutiert (MORIARTY et al., 1986). Die Injektion des 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl in die Eier einiger Vogelarten im Dosisbereich von 0.004 bis 1 mg/kg führte insbesondere bei den hohen Dosen zu einer dramatischen Reduzierung des Schlupferfolgs auf bis zu 0 % (BRUNSTRÖM & REUTERGÅRDH, 1986).

Bei Reproduktionsversuchen mit der Karpfenart *Phoxinus phoxinus* mit in der Nahrung verabreichten PCB-Konzentrationen von 20, 200 und 2000 $\mu\text{g/kg}$ Clophen A50 stellte BENGTTSSON (1980) in der hochkontaminierten Gruppe eine starke Reduktion des Schlupferfolgs fest. Bei Konzentrationen von 320 ng/l der PCB-Mischung Aroclor 1254 im Wasser wurde die Brut der Karpfenart *Cyprinodon variegatus* nach 21 Tagen abgetötet (SCHIMMEL et al., 1974). In älteren Arbeiten wird DDT für eine gestörte Ei-Entwicklung von Seeforellen (BUTLER et al., 1972) und Regenbogenforellen (HOPKINS et al., 1969) verantwortlich gemacht.

Bei Untersuchungen zur Einwirkung von CKW auf die Reproduktion von wildlebenden Fischen mit umweltbedingten Schadstoffgehalten in den Organen stellten von WESTERNHAGEN et al. (1981) einen signifikanten Rückgang des lebensfähigen Schlupfes bei PCB-Konzentrationen oberhalb 120 ng/g Frischgewicht in den Ovarien baltischer Flundern (*Platichthys flesus*) fest. Dieser Grenzwert von 120 ng/g PCB in den Gonaden wurde auch von HANSEN et al. (1985) bei gleichen Untersuchungen an baltischem Hering (*Clupea harengus*) ermittelt. Sie fanden außerdem einen verminderten Schlupferfolg bei DDE-Konzentrationen oberhalb 18 ng/g Frischgewicht in den Ovarien.

CAMERON et al. (1986) stellten bei Nordsee-Wittlingen (*Merlangius merlangus*) bei hohen CKW-Konzentrationen in den Gonaden durchge-

hend niedrige Schlupferfolge lebensfähiger Larven fest. Die höchsten in-situ-Mißbildungsraten der Embryonen verschiedener Fischarten wurden in dem als besonders belastet geltenden Gebiet vor der holländischen Küste nördlich der Rheinmündung registriert (DETHLEFSEN et al., 1987b).

In einer älteren Untersuchung stellten KOEMAN et al. (1968) einen direkten Zusammenhang zwischen der Belastung von Brandseeschwalben (*Sterna sandvicensis*) mit Dieldrin, Endrin und Telodrin und dem Rückgang der Population dieser Vögel im holländischen Wattenmeer her. In Laborversuchen konnte nachgewiesen werden, daß die in den Vögeln gefundenen Konzentrationen dieser Insektizide zum Tode der Tiere geführt hatten. Als Verursacher wurde ein chemisches Werk an der Rheinmündung, das diese Pestizide herstellte, ausfindig gemacht. Nachdem Maßnahmen zur Reduktion der Einleitungen getroffen worden waren, ging die Kontamination in den Organismen zurück (KOEMAN et al., 1968).

REIJNDERS (1986) stellte bei Fütterungsversuchen von Seehunden fest, daß der Verlust der Reproduktionsfähigkeit abhängig vom PCB-Gehalt der Nahrung war. Er verfütterte an zwei Versuchsgruppen "natürlich" kontaminierte Fische aus dem Nordost-Atlantik (gering belastet) und dem westlichen Wattenmeer (hoch belastet). Die Fische der zweiten Gruppe waren insbesondere mit DDE und PCB signifikant höher kontaminiert als die der Kontrollgruppe. REIJNDERS schreibt dazu: "This is the first demonstration of a causal relationship between naturally occurring levels of pollutants and a physiological response in marine mammals".

Neben diesen in der heute kontaminierten Umwelt beobachteten Schadstoffeinflüssen auf die Reproduktion, konnten auch äußerlich erkennbare Fischkrankheiten mit der PCB-Kontamination der Fische in Zusammenhang gebracht werden. SHERWOOD (1982) fand bei Bodenfischen aus belasteten Gebieten eine Korrelation zwischen den PCB-Konzentrationen im Muskel-, Leber- und Gehirngewebe und dem Auftreten von Flossenfäule. STORK (1983) konnten einen signifikanten Unterschied der Belastung von Kabeljau (*Gadus morhua*) mit PCB zwischen den mit Ulcus-Syndrom befallenen Tieren und gesunden Fischen feststellen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse über den Zusammenhang von Fischerkrankungen und der Verschmutzung des Puget-Sound-Gebietes im Staate Washington (USA) geben MALINS et al.

(1988). Die Ergebnisse zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Belastung von Fischen mit Schadstoffen und Krankheitshäufigkeiten in der Nordsee sind im Kapitel 3.2.7 beschrieben.

Grenzwerte

Mit dem Fisch als Nahrungsmittel gelangen die in ihm akkumulierten CKW auch in den menschlichen Organismus. Abschätzungen der PCB-Aufnahme normal exponierter Menschen wurden von SÜMMERMANN et al. (1978) durchgeführt:

Nahrungsmittel	PCB-Aufnahme in $\mu\text{g}/\text{Tag}$
Fischfette	11.8
Milchfette	9.8
Landtierfette	7.2
pflanzliche Fette	2.3
fettarme pflanzl. Lebensmittel	2.2
Eier	<u>1.2</u>
Summe	34.5

Die Belastung durch Fischfette ist damit am höchsten, wird aber zu einem großen Teil durch die höher kontaminierten Flußfische verursacht. Nach einer neueren Auswertung der ZEBS-Datenbank (Zentrale Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des Bundesgesundheitsamtes) geben KALLISCHNIGG & KLEIN (1983) eine wöchentliche PCB-Aufnahme von etwa $39 \mu\text{g}$ aus der Nahrung an. Die Fische (Nordseefische: Kabeljau, Scholle und Hering) liegen bei ihnen an letzter Stelle im Vergleich zu anderen tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln. Dabei sei angemerkt, daß Kabeljau und Scholle ausgesprochene Magerfische sind.

Nach einer neueren Schätzung von KRÜGER & KRUSE (1986) soll die wöchentliche PCB-Aufnahme durch den Fischverzehr bei etwa $4.9 \mu\text{g}/\text{Kopf}$ und Woche liegen. Bei extremen Verzehrsgewohnheiten kann sie sich jedoch stark erhöhen. Es würde z. B. bei Konsum von 100 g Dorschleber pro Monat eine Verzehnfachung und von 25 kg Elbaalen pro Jahr eine Verhundertfachung der PCB-Aufnahme eintreten.

Elbfische sind außerdem hoch mit Quecksilber und Oktachlorstyrol (OCS) belastet. In einer Studie zur Kontamination des menschlichen Blutes konnte nachgewiesen werden, daß bei Einwohnern, die sich häufig von Elbfischen ernähren, ein signifikanter Zusammenhang

zwischen der Konzentration von Quecksilber und OCS im Blut und dem Fischverzehr besteht. PCB wurden nicht gemessen (LOMMEL, 1985).

Aufgrund der durch die Nahrungsmittel verursachten PCB-Belastung des Menschen soll in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1988 die Schadstoff-Höchstmengenverordnung erlassen werden, in der die maximal in Nahrungsmitteln zulässigen Konzentrationen bestimmter PCB-Kongeneren geregelt sind (Tabelle 6).

Tabelle 6:

Höchstmengen der PCB-Kongeneren in Lebensmitteln nach der Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung (SHmV). Angaben in mg/kg Frischgewicht

Lebensmittel	CB28	CB52	CB101	CB180	CB138	CB153
Krusten-, Schalen- und Weichtiere	0.08	0.08	0.08	0.08	0.1	0.1
Seefische	0.08	0.08	0.08	0.08	0.1	0.1
Süßwasserfische	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
Dorschleber	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6

Die Konzentrationen von Σ DDT, HCH, Lindan und HCB werden durch die Verordnung über Höchstmengen an DDT und anderen Pestiziden in oder auf Lebensmitteln tierischer Herkunft geregelt (Tabelle 7).

Tabelle 7:

Gesetzliche Höchstwerte für Organochlorpestizide in Fischen (aus KRUSE & KRÜGER, 1984).

CKW	Grenzwert (mg/kg)	Bezug	Lebensmittel
HCB	0.5	Fett	Fisch
α -HCH	0.5	Fett	Fisch
Lindan	2.0	Fett	Fisch
EDDT	2.0	Frischgewicht	Fisch
EDDT	5.0	Frischgewicht	Fischleber

Die angegebenen Höchstmengen werden in der Regel nicht von den in Seefischen gefundenen Konzentrationen überschritten (Tabelle 8).

Tabelle 8:

Konzentrationen der in der Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung (SHmV) ausgewählten PCB-Kongenere in Fischen und Muscheln aus dem Nordatlantik, der Nordsee und der Ostsee. Angaben in mg/kg Frischgewicht (höchste gefundene Werte).

Tierart	Herkunft	Anzahl	CB28	CB52	CB101	CB180	CB138	CB153	Quelle
Rotbarsch	Nordatlantik	4	u. N.	u. N.	0.012	0.009	0.025	0.023	1
Seelachs	Nordatlantik	7	u. N.	u. N.	0.003	0.001	0.005	0.004	1
Schellfisch	Nordatlantik	7	u. N.	u. N.	0.003	u. N.	0.009	0.007	1
Kabeljau	Nordatlantik	6	u. N.	u. N.	0.002	u. N.	0.006	0.005	1
Scholle	Nordatlantik	2	u. N.	u. N.	0.003	0.002	0.011	0.011	1
Schw. Heilbutt	Nordatlantik	3	u. N.	u. N.	0.005	0.002	0.008	0.006	1
W. Heilbutt	Island	6	u. N.	u. N.	0.018	0.014	0.039	0.040	1
W. Heilbutt	Grönland	1	u. N.	u. N.	0.027	0.036	0.082	0.102	1
Hering	Nordsee	3	u. N.	u. N.	0.008	u. N.	0.018	0.012	1
Makrele	Nordsee	2	u. N.	u. N.	0.008	u. N.	u. N.	0.011	1
Zahnbrasse	Nordsee	3	u. N.	u. N.	0.008	u. N.	0.022	0.023	1
Flunder	Deutsche Bucht	50	n. b.	n. b.	0.005	0.004	0.016	0.018	2
		50	n. b.	n. b.	0.016	0.012	0.038	0.040	2
Flunder	Weser Ästuar	50 ^a	n. b.	n. b.	0.009	0.007	0.024	0.028	2
		50	n. b.	n. b.	0.017	0.015	0.050	0.052	2
Flunder	Elbe Ästuar	50 ^a	n. b.	n. b.	0.060	0.030	0.090	0.100	2
		50	n. b.	n. b.	0.181	0.104	0.251	0.260	2
Kabeljau-Leber	Deutsche Bucht	25 ^a	0.012	0.018	0.062	0.085	0.211	0.228	3
Miesmuschel	Deutsche Bucht	50 ^a	0.003	0.003	0.008	0.006	0.014	0.015	3
Hering	Ostsee	2	u. N.	u. N.	0.011	0.004	0.022	0.021	1
Kabeljau	Ostsee	4	u. N.	u. N.	0.002	u. N.	0.003	0.004	1
Flunder	Ostsee	5	u. N.	u. N.	0.005	0.002	0.016	0.016	1
Aal	Ostsee	3	u. N.	u. N.	0.061	0.049	0.181	0.180	1
Flunder	Ostsee	50 ^a	n. b.	n. b.	0.008	0.006	0.023	0.024	2
	(Kl. Belt)	50	n. b.	n. b.	0.025	0.052	0.169	0.180	2
Flunder	Ostsee	50 ^a	n. b.	n. b.	0.009	0.007	0.027	0.029	2
	(Kieler Bucht)	50	n. b.	n. b.	0.069	0.027	0.068	0.084	2
Kabeljau-Leber	Ostsee	25 ^a	0.009	0.013	0.068	0.103	0.167	0.176	3

a = Mittelwerte

u. N. = unterhalb der Nachweisgrenze

n. b. = nicht bestimmt

QUELLEN:

1 = KRÜGER & KRUSE, 1986

2 = LUCKAS & HARMS, 1987

3 = EIGENE ERGEBNISSE

Sie dienen in erster Linie dem Zweck, besonders hoch belastete Individuen dem menschlichen Verzehr zu entziehen. Diese Vorgehensweise muß sich der Kritik stellen, daß die Grundbelastung des Menschen durch Schadstoffe, die mit der Nahrung aufgenommen werden, dadurch kaum geändert wird.

Von einer epidemiologischen Studie über besonders hoch mit PCB belasteten Sportfischern und Müttern mit neugeborenen Kindern - bedingt durch den Verzehr hochkontaminierter Fische aus den Großen Seen in Nordamerika - berichtet SWAIN (1988).

Bei diesen Menschen bestandt u. a. eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber Infektionskrankheiten und erhöhtes Auftreten von Anämie. Die Kinder der Eltern mit hohem Fischverzehr waren u. a. bei der Geburt von überdurchschnittlich kleiner Größe, hatten einen geringeren Kopfumfang und wurden von den Ärzten in die "besorgniserregende" neonatale Kategorie eingeordnet. Die PCB-Konzentrationen der Fische aus den Großen Seen (SWAIN, 1983) lagen allerdings mit 1-20 mg/kg etwa um 2-3 Größenordnungen höher als die in Nordseefischen gefundenen.

Die bisher schlimmste Form der PCB-Vergiftung des Menschen ist die Yusho-Krankheit, die 1968 in Japan durch den Verzehr von mit PCB verseuchtem Reisöl verursacht wurde (Beschreibung der Krankheitssymptome, s. WEIGELT, 1984). Neben den PCB wurden auch PCDF und polychlorierte Quaterphenyle (PCQ) im Reisöl identifiziert. Im Blut der Yusho-Patienten wurden die PCQ noch 18 Jahre nach der Aufnahme durch das Öl nachgewiesen (TAKENAKA et al., 1988).

1.2 International abgestimmtes "Monitoring" und "Baseline Studies"

Wie schon oben erwähnt, wurde im Jahre 1972 die erste vom Internationalen Rat für Meeresforschung (ICES) koordinierte Bestandsaufnahme der Belastung von Fischen und Benthosorganismen der Nordsee durchgeführt (ICES, 1974). Ein Ergebnis dieser Studie war, daß die Fische und Bodenorganismen der Südlichen Bucht der Nordsee (Kanal- ausgang) am höchsten mit PCB, Pestiziden und Schwermetallen belastet waren. Bei Bezug auf das Frischgewicht waren Muscheln und Garnelen am geringsten und Heringe am höchsten belastet.

Da die höchsten Konzentrationen von Schwermetallen und CKW im allgemeinen in den Lebern der Fische gemessen werden, - die Leber fungiert als zentrales Entgiftungsorgan und zeigt deshalb am ehesten die aktuelle Belastung des Fisches an -, schlugen die Autoren vor, in zukünftigen Studien außerdem Lebergewebe zu analysieren.

Insgesamt wurden bei dieser ersten "Baseline Study" nur etwa vier bis sieben küstenferne Stationen der zentralen Nordsee beprobt und von diesen verschiedene Fischarten genommen, so daß aus diesen Daten ein direkter Vergleich der Belastung küstennaher und küstenferner Stationen nicht möglich ist.

Eine zweite "Baseline Study" wurde im Jahre 1975 durchgeführt (ICES, 1977a, 1980a). Das Untersuchungsgebiet wurde erheblich ausgedehnt. Es umfaßte den Nordatlantik bis zur nordamerikanischen Ostküste im Westen, die portugiesische Küste im Süden und die Gewässer um Island und Grönland im Norden.

Aus den Ergebnissen der Schwermetallanalysen wurde nur dem Quecksilber eine besorgniserregende Bedeutung zugemessen. In einzelnen Fischen wurden Konzentrationen bis zu 1.5 mg/kg gefunden. Als besonders belastet werden die Deutsche Bucht, der Kanal, die Irische See und der Golf von St. Lawrence angegeben.

Die Organismen der Irischen See, der Südlichen Bucht der Nordsee und des Golf von St. Lawrence waren am höchsten mit Pestiziden und PCB belastet. Die höchsten PCB-Konzentrationen (bis zu 20 mg/kg) wurden in den Lebern von Kabeljau (*Gadus morhua*) und Seehecht (*Merluccius merluccius*) aus der südlichen Nordsee und dem Kanal gefunden.

Im Jahre 1974 wurde mit dem vom ICES koordinierten "Joint Monitoring Program" begonnen, in dem jährlich hauptsächlich in den als besonders belasteten Küstengebieten Schwermetalle und CKW in Fischen und Benthosorganismen gemessen werden (ICES, 1977b, 1977c, 1980b, 1984, 1987). Im Jahre 1974 wurden erstmals in diesem Programm auch die Schadstoffe in den Lebern der Fische gemessen. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß keine offensichtliche Differenz zwischen der Leberbelastung von Kabeljau (*Gadus morhua*) bzw. Schollen (*Pleuronectes platessa*) mit CKW aus küstennahen und derjenigen aus küstenfernen Gebieten bestand. In einigen Fällen waren die Konzentrationen auf küstenfernen Stationen sogar höher (ICES, 1977b). Allgemein wurden weiterhin die höchsten Kontaminationen in Fischen aus der Südlichen Bucht, dem Kanal und der Irischen See gefunden.

Bis zum Jahr 1981 wurden keine wesentlichen Änderungen der Konzentrationen von Schwermetallen und Organochlorverbindungen in den untersuchten Organismen festgestellt (ICES, 1987). Neuere Daten des "Trend-Monitoring" sind bisher noch nicht vom ICES ausgewertet worden.

Im Jahr 1985 wurde die dritte "Baseline-Study" unternommen. Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit flossen in die Studie ein. Das Ergebnis dieser "Baseline-Study" wurde kürzlich vom ICES (1988) veröffentlicht. Beteiligt waren die Länder Belgien, Bundesrepublik Deutschland, DDR, Finland, Frankreich, Großbritannien, Irland, Niederlande, Norwegen, Polen, Portugal, Spanien, Schweden, UdSSR und USA. Die meisten Messungen in Fischen und Benthosorganismen wurden in der Ostsee, rund um die jütländische Küste bis zur Deutschen Bucht, rings um die britische Küste und entlang der spanischen und portugiesischen Küste durchgeführt. Aus der zentralen Nordsee liegen auch diesmal fast keine Messungen vor.

Als Belastungsschwerpunkte wurden bei den Organochlorpestiziden die Liverpooler Bucht, das Humber-Ästuar, die Ostküste von Schottland, die Deutsche Bucht, der Oslofjord und die südliche Ostsee festgestellt. Bei den PCB waren es die Westküste Schottlands, die Liverpooler Bucht, der Oslofjord, die belgische Küste, die Seinebucht, der Golf von Gascogne und die südwestliche Ostsee. Beim Vergleich der PCB-Konzentrationen in Fischlebergewebe erwies sich die Deutsche Bucht gegenüber anderen Gebieten rings um die jütländische Küste als besonders hoch belastet.

1.3. Weitere Arbeiten zum Belastungszustand der Nordsee mit CKW

Da mit den Flüssen ein Großteil der für die Verschmutzung der Nordsee verantwortlichen Schadstoffe ins Meer transportiert wird, soll zuvor ein kurzer Überblick über Arbeiten, die sich mit der CKW-Belastung der Ästuarien größerer Flüsse befaßt haben, gegeben werden. Von DUINKER und Mitarbeitern wurde eine Reihe europäischer Ästuarien in Bezug auf die Konzentrationen und das Verhalten von Schwermetallen und CKW im ästuarinen Mischungsbereich untersucht. Im einzelnen waren dies die Mündungen der Flüsse Rhein, Varde Å (Dänemark), Elbe, Weser und Ems (Tabelle 9).

Weitere Arbeiten, die sich mit der CKW-Belastung der Flüsse und ihrer Ästuarien befassen, sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt. Tabelle 11 enthält Veröffentlichungen zur Kontamination des Wassers, der Schwebstoffe, Sedimente und Organismen in den Wattengebieten und anderen Regionen der Nordsee.

Die Probleme, die sich durch die Belastung der Nordsee mit Chlorkohlenwasserstoffen und anderen Schadstoffen ergeben, wurden erstmals durch das Sondergutachten, das DER RAT VON SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN (1980) in dem Bericht "Umweltprobleme der Nordsee" erstellte, zusammengefaßt. Ein anderes Gutachten mit neueren Erkenntnissen über die Verschmutzung der Nordsee mit speziellem Bezug auf die Probleme der ostfriesischen Inseln wurde im Jahr 1985 herausgegeben (BUCHWALD et al., 1985).

Tabelle 9:

Konzentrationen einiger chlorierter organischer Verbindungen in Flüssen des europäischen Festlands und in der Nordsee, Angaben in ng/l.

Gewässer	PCB	HCB	α -HCH	Lindan	DDD	DDT	Quelle
Varde Å	1.0	0.1	2.1	2.2			1
Elbe	6.0	1.9	30	20	1.8	0.1	2
Weser	4.0	0.09	5.8	21.6	0.16	0.05	3
Ems	1.7	0.06	1.9	9.7	0.1	0.04	4
Ijssel	32	2.2					5
Rhein	32	2.2	10	9.9			5,6
Schelde	6.0	0.1					5
Küste: Rheinästuar	3.4	1.1	2.0	4.0			6
Niederl. Wattenmeer	1.4	0.1	1.9	6.2			6
Südliche Nordsee	0.7	0.1	0.9	1.0			6

Quellen:

- 1: DUINKER et al., 1980;
- 2: DUINKER et al., 1982a;
- 3: DUINKER et al., 1982b;
- 4: DUINKER et al., 1985;
- 5: DUINKER et al., 1984;
- 6: DUINKER & HILLEBRAND, 1979.

Vom Deutschen Hydrographischen Institut wurde im Jahr 1984 mit dem "Gütezustand der Nordsee" (DHI, 1984) eine Zusammenfassung der wissenschaftlichen Erkenntnisse auf diesem Gebiet als Grundlage

für die 1. Internationale Nordseeschutzkonferenz in Bremen im Oktober/November 1984 herausgegeben. Die aus gleichem Anlaß verfaßten Beiträge der Länder Großbritannien, Frankreich, Niederlande, Dänemark, Schweden, Norwegen und Bundesrepublik Deutschland sind im "Quality Status of the North Sea" (CARLSON, 1986) veröffentlicht. Eine vorläufige Synthese der Beiträge der Nordsee-Anrainerstaaten zur 2. Internationalen Nordseeschutzkonferenz (INK) im November 1987 in London wurde von den Briten im Oktober 1986 herausgegeben (INK, 2., 1986). Der Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag zur Vorbereitung der 2. INK (BMUNR, 1987) enthält eine Zusammenfassung des deutschen Beitrags und Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffbelastung in der Nordsee.

Tabelle 10:

Veröffentlichungen zur CKW-Belastung in die Nordsee mündender Flüsse des europäischen Festlands.

Kompartiment	Gebiet	Autoren
Wasser	Elbe/Weser/Ems	WEBER & ERNST, 1983
"	Weser/Deutsche Bucht	ERNST & WEBER, 1978a
"	Elbe	ARGE-ELBE, 1983
"	Elbe/Deutsche Bucht	DHI, 1987
"	Elbe/Weser/Ems/DB	BLMP, 1984, 1986
Sediment	Weser-Ästuar	EDER & WEBER, 1980
"	Ems-Ästuar	EDER, 1984
"	Elbe	EDER et al., 1987
" /Fische	Rhein	MALISCH, 1981
Benthos-Organismen	Weser-Ästuar	ERNST & WEBER, 1978b; GOERKE et al., 1979
" /Fische	Ems-Ästuar	DUINKER et al., 1983
Aal	Elbe	KRUSE et al., 1983
Flunder	Elbe	KÖHLER et al., 1986
"	Elbe-/Weser-Ästuar	LUCKAS & HARMS, 1987
Fische	Elbe/-Ästuar	WOLF, 1983 HUSCHENBETH, 1986
"	nieders. Gewässer	KRUSE & KRÜGER, 1986
Div. Organismen	Rhein/-Ästuar	KOEMAN et al., 1969

DB = Deutsche Bucht

Im November 1986 wurde außerdem vom BMFT ein Bericht über die Umweltforschung zur Schadstoffbelastung der Nordsee (Nordseereport) herausgegeben (BMFT, 1986).

Tabelle 11:

Veröffentlichungen zur CKW-Belastung der Nordsee.

Gebiet	Kompartiment	Autoren
Nordfr. Wattenm.	div. Organismen	LUCKAS & LORENZEN, 1981
"	Flundern	LUCKAS & HARMS, 1987
" u. ostfr. W.	Seehunde	DRESCHER et al., 1977
"	"	HARMS et al., 1977/78
"	Vogeleier	BECKER et al., 1985
Ostfr. Wattenm.	Fische	HUSCHENBETH, 1985
" u. westfr. W.	Schollen/Garnelen	DHI, 1984
Westfr. Wattenm.	Wasser/Schwebstoffe/ Sedimente	DUINKER & HILLEBRAND, 1973
"	Benthos-Organismen	DUINKER et al., 1984
"	"	EDER et al., 1981
" u. nordfr. W.	Seehunde	DUINKER et al., 1983
"	"	REIJNDERS, 1980
Kattegat/ Skagerrak	div. Organismen	JENSEN et al., 1969, 1972
"	"	EDER et al., 1976; DANISH MARINE MONITORING, 1977
"	"	DYBERN & JENSEN, 1978
"	"	JENSEN, 1982
"	"	GRANBY, 1987
Deutsche Bucht	Sedimente	EDER, 1984
"	Fische	ERNST et al., 1986; DETH- LEFSEN & HUSCHENBETH, 1986
" u. niederl. Küstengewässer	Wasser/Sedimente	ERNST, 1983, 1986
Niederl. Küst.	Organismen	BOON et al., 1985
"	Benthos-Organismen	KOEMAN et al., 1968
"	div. Organismen	DUINKER & HILLEBRAND, 1979
Südliche Bucht	Wasser	MARCHAND & CAPRAIS, 1985
"	Fische	TEN BERGE & HILLEBRAND, 1974; DETHLEFSEN & HUSCHENBETH, 1986
"	div. Organismen	ERNST et al., 1976
"	"	VANDAMME & BAETEMAN, 1982
"	"	VANDAMME & MAERTENS, 1983
"	"	DELBEKE & JOIRIS, 1987
Kanalausgang bis Shetland-Inseln	Schwebstoffe/ Phyto- u. Zooplankton	DAWSON & RILEY, 1977
Britische Küste	Wasser	DETHLEFSEN & HUSCHENBETH, 1986
"	Fische	MURRAY & PORTMANN, 1984
"	div. Organismen	COWAN, 1978
Schottische Küste	Muscheln	"
Zentrale Nordsee	div. Organismen	SCHAEFER et al., 1976
Nordsee, allg.	Wasser	GAUL & ZIEBARTH, 1983
"	" / Sedimente/Organis.	ERNST et al., 1984
"	Schwebstoffe	EISMA, 1981b
"	"	DUINKER, 1986
"	Fische	KERKHOFF et al., 1982
"	"	KRUSE & KRÜGER, 1984
"	"	KRÜGER & KRUSE, 1986
"	"	HUSCHENBETH, 1973, 1977, 1986

Die neuesten Ergebnisse der vom BMFT geförderten Projekte "Geobiochemie und Verteilung von Schwebstoffen in der Nordsee und ihr Bezug zur Fischereibiologie" (MFU 05438) und "Zirkulation und Schadstoffumsatz in der Nordsee" (MFU 0545) werden im Kapitel 3 behandelt.

1.4 Weitere Schadstoffe mit Akkumulationspotential in der marinen Umwelt

Neben den oben beschriebenen chlorierten Pestiziden und PCB wurden noch eine Reihe weiterer Schadstoffe, die in den Sedimenten oder Organismen angereichert werden können, im marinen Milieu nachgewiesen. Dazu zählen insbesondere verschiedene z. T. sehr toxische Schwermetalle, wie Quecksilber, Cadmium, Blei, Kupfer, Chrom, Zink, Eisen usw. Ein Überblick über neuere Erkenntnisse der Kontamination von Fischen der südlichen Nordsee mit Cadmium, Blei und Quecksilber geben HARMS & CLAUSSEN (1987).

Aber auch nichtchlorierte Pestizide, Phthalate, PAK und diverse chlorierte organische Chemikalien aus den verschiedensten Quellen wurden in den Ästuaren der Flüsse Elbe, Weser und Ems identifiziert (WEBER & ERNST, 1983). Besonders auffällig sind die hohen Konzentrationen von Phthalaten im Wasser (z. T. > 500 ng/l in der Elbe). Sie wurden außerdem in den Sedimenten des Ems-Ästuars und der Deutschen Bucht in höheren Konzentrationen als die CKW gefunden (EDER, 1984). Auch in Meeresorganismen sind die Phthalate nachweisbar. WALDOCK (1983) konnte geringe Konzentrationen verschiedener Phthalate in Muscheln und Fischen aus britischen Küstengewässern im ppb-Bereich quantifizieren. Diese Stoffe werden hier aufgrund ihrer Polarität und Metabolisierbarkeit nur in geringerem Maße als die CKW angereichert.

In den Sedimenten, Schwebstoffen und Bodenorganismen des Weser-Ästuars wurden im Wasser gefundene chlorierte Phenole identifiziert (EDER & WEBER, 1980; ERNST & WEBER, 1978b). 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und Pentachlorphenol wurden in Muscheln (*Mytilus edulis*) in dänischen Küstengewässern nachgewiesen (FOLKE & BIRKLUND, 1986). In dieser Studie wurden daneben sehr hohe Konzentrationen der extrahierbaren Organohalogene (EOX, um 2000 ppm Lipid) in Muscheln aus der offenen See gemessen. VUORINEN et al. (1985) be-

stimmten in baltischen Lachsen (*Salmo salar*) und Forellen (*Salmo trutta*) neben den üblichen chlorhaltigen Pestiziden und PCB auch die Konzentrationen von verschiedenen Chlordanen (oxy-Chlordan, γ -Chlordan, α -Chlordan, trans-Nonachlor) und Chlorphenolen.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die bis zu 30 % in Erdöl enthalten sind (MOINET & LAW, 1985) und bei allen pyrolytischen Zersetzungen entstehen können, wurden im Bereich der Husumer Aue und den angrenzenden Watten im Wasser, den Sedimenten und Tangproben nachgewiesen (HERRMANN et al., 1984). COSSA et al. (1983) und UTHE et al. (1984) fanden PAK in Muscheln (*Mytilus edulis*) und Hummern (*Homarus americanus*) kanadischer Küstengewässer.

Britische und norwegische Autoren im "Quality Status of the North Sea" (CARLSON, 1986) berichten von der Belastung des Wassers, der Sedimente und der Organismen mit PAK, verursacht durch die Erdölproduktion in der Nordsee. Schließlich informiert VANDAMME (1984) über geringe Konzentrationen von Alkanen - hauptsächlich n-C15, n-C17 und Pristan - in marinen Organismen verschiedener trophischer Stufen.

Polychlorierte Styrole wurden von STEINMANTER & ZIMMER (1983) in Rheinfischen und die höchstchlorierte Stufe, das Oktachlorstyrol (OCS), von ERNST et al. (1984) in Nordseefischen identifiziert. KYPKE-HUTTER und Mitarbeiter (1986) stellten in Fischen des oberen Neckars eine hohe Kontamination mit Octachlorstyrol, Hexachlorbenzol und Pentachlorbenzol fest. Sie konnten dies auf die Einleitung von Abwässern aus einem aluminiumverarbeitenden Industriebetrieb zurückführen (VOGELSANG et al., 1986). Die Stoffe entstanden bei der Entgasung der Aluminiumschmelze mit Chlor. Neben HCB und OCS wird Pentachlorbenzol häufig in Fischen der Nordsee nachgewiesen (siehe z. B. DHI, 1984; eigene Ergebnisse).

Auch die Ersatzprodukte der polychlorierten Biphenyle, nämlich die polychlorierten Terphenyle (PCT) und Tetrachlorbenzyltoluole (UGILEC), wurden in aquatischen Organismen identifiziert. FÜRST et al. (1987) und RÖNNEFAHRT (1987) wiesen letzteres in Fischen aus Gebieten mit intensivem Bergbau und Fischen aus der Lippe nach. Über die Verbreitung von PCT in Boden, Wasser, Benthosorganismen, Fischen, Seehunden, Vögeln und Landtieren geben JENSEN & JÖRGENSEN (1983) einen Überblick.

Polychlorierte Camphene (Toxaphen, ein Insektizid) wurden u. a. in Fischen aus der Ostsee und des Nordatlantiks gefunden. Eine Zusammenfassung der marinen Belastung mit dieser Stoffgruppe geben UTHE & REUTERGÅRDH (1983). Hexachlorbutadien (HCBD) entsteht als Abfallprodukt bei der Herstellung von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Es wurde in Flußfischen und auch Lebern von Kabeljau (*Gadus morhua*) aus der Südlichen Bucht der Nordsee identifiziert. In Fischlebern aus der zentralen und nördlich Nordsee und dem Nordatlantik war es nicht nachweisbar (KERKHOFF, 1983).

Polychlorierte 2-Aminodiphenylether, die als Wirkstoffe im Mottenpulver "Eulan WA Neu" eingesetzt werden, wurden von WESTÖÖ und NORÉN (1977) und WELLS (1979) in Flußfischen Schwedens und Großbritanniens identifiziert. Kürzlich gelang von WESTERNHAGEN und Mitarbeitern (1987) dieser Nachweis mit Hilfe massenspektrometrischer Analysenmethoden auch in Fischen aus der Nordsee.

Auch leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Fluor-trichlormethan, Jodmethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan können in marinen Organismen angereichert werden. DICKSON & RILEY (1976) fanden Biokonzentrationsfaktoren von 2 bis 25 mit folgender Stärke der Anreicherung in den Organen von Meeresfischen:

Gehirn > Kiemen > Leber > Muskel.

Eine Akkumulation des sehr toxischen Tri-n-Butylzinns, das als Wirkstoff in Antifäulnisanstrichen im Schiffbau usw. verwendet wird, in Lachsen (*Oncorhynchus tshawytscha*, *O. kisutch* und *Salmo salar*) wurde von SHORT (1987) nachgewiesen. Schließlich wurde von KECK (1986) eine Reihe von chlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen in Seefischen im ng/kg Bereich quantifiziert. Die Konzentrationen lagen im gleichen Größenbereich wie die in Flußfischen von der selben Autorin gefundenen.

Außer chlorierten Pestiziden und PCB wurde eine Reihe weiterer anthropogener Stoffe aus der chemischen Produktion und anderen Emittenten in marinen Gewässern, Sedimenten und Organismen nachgewiesen. Viele der Stoffe, die im Wasser oder Sedimenten in hohen Konzentrationen vorliegen (organische Phosphate, Phthalate), werden in Organismen nicht oder nur in geringen Konzentrationen gefunden. Bei einem Vergleich der GC-ECD-Chromatogramme von Sedimenten der

Deutschen Bucht (LOHSE, 1988c) und Klieschenlebern aus dem gleichen Gebiet findet man in den ersten eine Vielzahl von unbekannten Peaks, die in den Chromatogrammen der Spurenstoffe aus der Leber nicht vorhanden sind (s. Kap. 2). Dies kann u. a. durch die größere Polarität und höhere Metabolisierbarkeit der jeweiligen Substanzen erklärt werden.

Bei der Beurteilung der Belastung von marinen Organismen darf also nicht nur von den durch die spezielle Analytik in den Geweben gefundenen Schadstoffen ausgegangen werden, sondern es müssen auch die in z. T. hohen Konzentrationen im Wasser und den Sedimenten anwesenden Schadstoffe mit berücksichtigt werden. Metabolismusprodukte, die beim Abbau dieser Substanzen entstehen, können durchaus toxischer als die Ausgangsprodukte sein (AHR et al., 1982; BÜTHER et al., 1986) und eine schädigende Wirkung im Organismus haben. Außer den oben beschriebenen im marinen Milieu analytisch nachgewiesenen Schadstoffen sind wahrscheinlich noch ein Teil der etwa 60000 weiteren, gegenwärtig im Gebrauch befindlichen chemischen Produkte (MAUGH, 1978) durch verschiedenste Quellen ins Meerwasser gelangt.

Die in dieser Arbeit analysierten chlorierten Pestizide und PCB stellen aus diesem Grunde nur Modellsubstanzen für eine Reihe weiterer akkumulierbarer Schadstoffe, deren Verhalten aus dem der "altbekannten" CKW abgeschätzt werden kann, dar. Eine ökotoxikologische Beurteilung aus den gewonnenen Konzentrationsdaten ist deshalb nur begrenzt möglich.

1.5. Schadstoffeinträge in die Nordsee

Ein großer Teil der in die Nordsee eingetragenen Schadstoffe wird mit den Flüssen ins Meer transportiert (CARLSON, 1986). Dieser Anteil, sowie der aus direkten Einleitungen, ist vom atmosphärischen Transport zu unterscheiden. Durch die ersten beiden können lokale Schwerpunkte der Wasserbelastung entstehen, während der atmosphärische Eintrag zu einer mehr gleichmäßigen Belastung eines größeren Teils des Nordseeraumes führt. Die Einträge einiger Schwermetalle, PAK und CKW in die Nordsee aus verschiedenen Quellen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12:

Einträge einiger Schwermetalle und organischer Verbindungen in die Nordsee in Tonnen pro Jahr (aus CARLSON, 1986)

Substanz	Atmosphärischer Durch Flüsse		Direkte Einleitungen	Durch Dumping (1982)			Total
	Eintrag			Industrie- abfälle	Klär- schlamm	Bagger- gut	
	t·a ⁻¹	t·a ⁻¹	t·a ⁻¹	t·a ⁻¹	t·a ⁻¹	t·a ⁻¹	t·a ⁻¹
Kadmium	110-900	123-133		0,5	3,5	49	285-1085
Quecksilber	36	26- 32		0,5	1	26	90-95
Blei	3600-13 000	2400	2200	246	104	3000	11 500-21 000
Polycycl. aromatische Kohlenwasser- stoffe	100-1500	50					150-1500
Hexachlor- cyclohexan (incl. Lindan)	10-100	3					13-100
PCB	10-200						

Quelle: Standing Advisory Committee for Scientific Advice: Inputs of pollutants to the North Sea. SACSA 11/Info. 2-E, 1984. Aufbereitet bei der Sitzung der Technical Working Group in Dun Loaghaire, 1984; (gerundete Zahlen)

Die relativen Beiträge der einzelnen in die Nordsee mündenden Flüsse wurden von MÜLLER-NAVARRA & MITTELSTAEDT (1985) zusammengestellt. Danach geht der größte Anteil, der durch die Flüsse verursachten Belastung der Nordsee vom Rhein aus, gefolgt von Elbe, Firth, Tyne, Schelde und Weser.

Den Nettotransport von PeCB, HCB und PCB in Lösung und partikulär gebunden durch die Flüsse Rhein, Schelde, IJssel, Ems, Weser und Elbe in die See berechneten DUINKER und Mitarbeiter (1984). Auch danach wird der Hauptanteil der Verschmutzung durch den Rhein, gefolgt von der Elbe, verursacht. Aufschlußreich ist, daß etwa 10 % der gelösten CKW aus dem Rhein durch die Verbindung mit dem IJsselmeer in das westliche Wattenmeer gelangen. In diesem Gebiet wurden häufig höhere Organochlorkonzentrationen als im zentralen niederländischen Wattenmeer in Organismen gemessen (DUINKER et al., 1983).

Eine Zusammenstellung der weltweiten Bedeutung der Schadstoffbelastung der Meere durch den Eintrag aus Flüssen wurde von GESAMP (1987; Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) herausgegeben.

1.6 Problemstellung

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen sind zu einem großen Teil in das vom BMFT geförderten Projekt "Biogeochemie und Verteilung von Schwebstoffen in der Nordsee und ihr Bezug zur Fischereibiologie" (MFU 05438) eingebettet. Die bisherigen Ergebnisse aller Arbeitsgruppen in diesem Projekt (Stand Juli 1987) werden in den Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen-Instituts der Universität Hamburg, Band 65, veröffentlicht (Editoren: S. KEMPE, G. LIEBEZEIT, V. DETHLEFSEN & U. HARMS).

Eine der Ausgangsüberlegungen im Projekt war, daß die mit den Flüssen in die Nordsee gelangenden Schadstoffe nicht nur direkt in der näheren Umgebung der Ästuarien an Schwebstoffen gebunden sedimentieren und damit nicht ausschließlich in direkter Küstennähe zu einer Belastung der marinen Umwelt führen. Es wurde vielmehr vermutet, daß ein gewisser Teil der Schadstoffe, assoziiert an Schwebstoffe oder in gelöster Form, den Restströmungen der Nordsee folgend, in nordöstlicher Richtung zum Skagerrak transportiert wird. In diesem Gebiet liegt mit der Norwegischen Rinne eines der Hauptsedimentationsgebiete der Nordsee.

Es war außerdem von Interesse zu wissen, ob dieser Transport auf direktem Wege geschieht und die Organismen der offenen, zentralen Nordsee mehr oder weniger unbeeinflußt davon bleiben, oder ob dieser Transport auch eine Schadstoffanreicherung in Meeresorganismen küstenferner Stationen, wie z. B. der Doggerbank (einem ausgedehnten Flachwassergebiet östlich des britischen Festlands), zur Folge haben kann. Die letzte Fragestellung gründete auf Ergebnissen von DETHLEFSEN und Mitarbeitern (1987a), nach denen während mehrjähriger Untersuchungen bei Fischen von der Doggerbank oft erhöhte Fischkrankheitsraten festgestellt worden waren. DETHLEFSEN hatte den verstärkten Befall der Fische mit Krankheiten u. a. mit dem Kontaminationsgrad der Fische in Zusammenhang gebracht. Es ergab sich daraus die Frage über die Höhe der Belastung der Fische von der Doggerbank, über die bisher keine konkreten Daten vorlagen.

Es wurden im Projekt deshalb folgende Arbeitsgruppen, die sich mit der Untersuchung von Konzentrationsgradienten von Schwermetallen

und Chlorkohlenwasserstoffen in der Deutschen Bucht und der südlichen und zentralen Nordsee befassen sollten, gebildet:

1. Schwermetalle in den Sedimenten (M. KERSTEN)
2. Schwermetalle in Benthosorganismen (I. KRÖNKE)
3. Schwermetalle in Fischen (T. CLAUSSEN)
4. CKW in den Sedimenten (J. LOHSE)
5. CKW in Fischen (H. BÜTHER)

Mit den Ergebnissen dieser fünf Arbeitsgruppen sollte eine Klärung der oben aufgeworfenen Fragen angestrebt werden.

Da ein einheitlicher Datensatz für die Abschätzung der regionalen Verteilung von Kontaminanten in Organismen der Nordsee bisher nicht vorlag, wurden in dieser Arbeit die Konzentrationsgradienten von chlorierten Pestiziden und PCB in Fischen aus der Deutschen Bucht und der südlichen und zentralen Nordsee bestimmt. Um eine Vergleichbarkeit der Daten zu erzielen, war eine einheitliche Probennahme innerhalb eines kurzen Zeitraums in dem interessierenden Gebiet erforderlich. Aus diesem und den folgenden Gründen wurde der Plattfisch Kliesche (*Limanda limanda*) als Testorganismus ausgewählt:

Erstens ist die Kliesche einer der häufigsten Fische in der Nordsee und wird deshalb an fast jeder Station in hinreichend großer Stückzahl gefangen.

Zweitens wird von der Kliesche angenommen, daß sie keine größeren Wanderungen durchführt (LEE, 1972). Sie sollte deshalb die Kontaminationsverhältnisse am jeweiligen Ort der Probennahme repräsentieren.

Drittens wird ein Großteil der Fischkrankheitsuntersuchungen an der Kliesche vorgenommen, da bei ihr die höchsten Raten verschiedener Krankheiten festgestellt wurden (DETHLEFSEN, 1984). Parallel wurden außerdem die Populationsdynamik (LOZAN, 1988) und das Ernährungsverhalten (KNUST, 1987) der Kliesche bearbeitet.

Die Kliesche eignet sich deshalb als Indikatororganismus für die Ergründung des Zusammenhangs zwischen Verschmutzung und Erkrankung.

Als erstes sollte festgestellt werden, welchen Einfluß der Leberfettgehalt auf die Kontaminationshöhe der einzelnen CKW hat. Dies sollte Aufschluß darüber geben, ob regionale Unterschiede der Lipidgehalte in der Leber letztlich regionale Schwerpunkte der Schadstoffkonzentrationen erklären könnten.

Da es zur Unterscheidung der Belastung von Fischen aus verschiedenen Regionen der Nordsee günstiger ist, einzelne Messungen an vielen Meßpunkten, als viele Messungen an einzelnen Meßpunkten durchzuführen, wurde entschieden, Poolproben, bestehend aus 25 Lebern, von möglichst vielen Stationen der Deutschen Bucht bzw. der südlichen und zentralen Nordsee zu analysieren.

Um trotzdem einen Eindruck von der Variabilität der Ergebnisse einer einzelnen Station zu erhalten, wurden von drei Stationen der Deutschen Bucht einzelne Klieschenlebern analysiert. Dies diene auch dem direkten Vergleich zwischen der Belastung benachbarter Stationen. Außerdem konnte daran erkannt werden, ob ein Einfluß der Länge auf die Kontaminationshöhe bestand, und welchen Konzentrationsverteilungen die Schadstoffe in Fischen der Nordsee folgen.

Durch den regionalen Vergleich der absoluten Kontaminationshöhen und der relativen Konzentrationen der CKW untereinander (Muster) im begrenzten Bereich der Deutschen Bucht und im gesamten Gebiet der südlichen und zentralen Nordsee sollte festgestellt werden, inwieweit Konzentrationsgradienten von küstennahen Gebieten zur offenen See bestehen, und wie der Belastungszustand von Fischen aus der zentralen Nordsee im Verhältnis zu denen aus Küstengewässern ist. Es wurden zu verschiedenen Jahreszeiten Probennahmen durchgeführt, um saisonalen und anderen zeitlich bedingten Effekten Rechnung zu tragen.

Zusammen mit den Ergebnissen aus der CKW-Analytik der Sedimente und den Schwermetalldaten sollte sich dann ein Bild über die Dynamik des Schadstofftransports durch die Nordsee und dessen Einfluß auf die Kontamination der Organismen ergeben. Die so erhaltene Zusammenschau sollte einen weiteren Einblick in das Verhältnis zwischen Schadstoffbelastung und Fischkrankheiten ermöglichen.

2. Methodik

2.1. Probennahme

Die Probennahmen für die Analytik chlorierter organischer Verbindungen in Klieschenlebern fanden auf der 138. Reise des Fischereiforschungsschiffes "Anton Dohrn" im Dezember 1984 auf 36 Stationen in der Deutschen Bucht (Abb. 10) statt. In der südlichen und zentralen Nordsee wurden auf der 139. Reise im Januar 1985 auf 41 Stationen (Abb. 11), der 141. Reise im Mai 1985 auf 18 Stationen (Abb. 12) und auf der 146. Reise des FFS "Anton Dohrn" im Januar 1986 auf 14 Stationen (Abb. 13) Klieschenproben für die Analytik entnommen (Abb. s. Kap. 3.2.1).

Die Fischereihols wurden mit einem Grundschleppnetz bei einer Schleppdauer von 45 Minuten an den betreffenden Stationen durchgeführt. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden aus den Fängen nur weibliche, äußerlich gesunde Klieschen der Größenklasse 20-25 cm gesammelt und in mit Aceton (zur Rückstandsanalyse) gespülter Alufolie verpackt, falls nicht schon eine Organentnahme an Bord durchgeführt wurde. Die Fische wurden danach sofort bei -25 °C bis zur weiteren Bearbeitung im Labor tiefgefroren.

Der Probenumfang bestand entsprechend den vom ICES herausgegebenen Empfehlungen (ICES, 1979) gewöhnlich aus 25 Individuen pro Station. Falls nicht genügend Klieschen auf einer Station gefangen wurden, wurde entweder der Größenbereich um ± 2 cm erweitert oder, wenn dies auch nicht möglich war, weniger Tiere für die Rückstandsanalytik verwendet.

Die außerdem für die Analytik verwendeten Flundern, Schollen, Kabeljaus und Muscheln wurden im Januar, Februar, März und August 1985, sowie im Juni und Juli 1986 auf Reisen des FFS "Anton Dohrn" und des FK "Solea" in der Deutschen Bucht gesammelt. Sie wurden ebenfalls in gespülter Alufolie verpackt und der Probenaufbereitung im Labor zugeführt. Die letztgenannten Proben von 1986 (Flundern und Schollen) wurden gemeinsam mit Frau Huschenbeth und Frau Söffker (Bundesforschungsanstalt für Fischerei) im Labor bearbeitet.

2.2. Organentnahme

Die benötigten Organe wurden den Fischen mit einem Stahlbesteck entnommen, halbiert und jeweils eine Hälfte der Schwermetallanalytik zugeführt. Die anderen Hälften wurden entweder einzeln oder zusammen mit weiteren Leberhälften einer Fischereistation in Alufolie verpackt (Pool-Proben) und für die Organochloranalytik verwendet. Stahlbesteck und Alufolie wurden vor Gebrauch mit rückstandsfreiem Aceton gespült.

Die Lebern der anderen Fischarten wurden vollständig für die Analytik chlorierter Verbindungen verwendet. Muskelfleischproben der Klieschen wurden jeweils von fünf Individuen derselben Station vereinigt und dann der Probenaufbereitung zugeführt. Die lebenden Muscheln wurden 24 Stunden zur Darmentleerung in Seewasser gehalten, für die Analytik wurden die gesamten Weichkörper von 50 Individuen entnommen und gemeinsam weiterverarbeitet.

2.3. Probenaufbereitung

2.3.1 Chemikalien und Materialien

Sämtliche verwendeten Chemikalien und Materialien, die nicht aus Glas, Achat, Teflon oder Metall sind, werden vor Gebrauch am Gaschromatographen auf ihre Reinheit geprüft. Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer eingeengt, eingespritzt und gegebenenfalls zweimal über eine Glaskolonne destilliert. Andere Chemikalien, wie Quarzsand, Natriumsulfat, Kieselgel und Florisil oder Schwarzbandfilter, werden vor Gebrauch mit Petrolether/Aceton (2:1) ausgeschüttelt und die eingeengten Lösungen am Gaschromatographen überprüft.

Gegebenenfalls wird mit Petrolether/Aceton gewaschen (z. B. Soxhlet-Extraktion) oder die betroffenen Stoffe nicht verwendet. Glas- und Metallgeräte werden nach sorgfältiger Reinigung und mehreren Spülgängen mit bidest. Wasser bei 220 °C, Glassäulen bei 150 °C über Nacht im Trockenschrank ausgeheizt. Sämtliche Geräte werden vor Gebrauch mit Petrolether/Aceton (2:1) gespült.

Folgende Lösungsmittel werden benötigt (alle in der Qualität zur Rückstandsanalyse) : Petroleumbenzin 30 - 60 °C (Petrolether),

2,4,4-Trimethylpentan (iso-Oktan), Dichlormethan (alle Promochem), Aceton (Baker), Diethylether oder n-Butylmethylether (Merck).

Säulenmaterialien sind: Quarz (feinkörnig, gewaschen und geglüht), Natriumsulfat (wasserfrei), Kieselgel 60 (Korngröße 0.003 bis 0.200 mm), Florisil (Korngröße 0.15 bis 0.25 mm), (alle Merck).

Die Säulenmaterialien werden vor Gebrauch im Muffelofen (Heraeus MR 170) ausgeglüht und zum Teil mit bidest. Wasser, das zuvor mit Petrolether ausgeschüttelt wurde, desaktiviert (siehe unter Durchführung). Zur Desaktivierung wird das geglühte Säulenmaterial in einen Rundkolben eingewogen, das Wasser mit einer Meßpipette zugegeben und der Kolben 15 min kräftig auf einer Schüttelmaschine (Bühler KS 10) geschüttelt. Das Säulenmaterial wird nach der Desaktivierung unter Luftabschluß über Nacht aufbewahrt.

Außerdem werden benötigt:

Schwarzbandfilter (gefaltet oder rund, Durchmesser 125 mm, Schleicher & Schüll); Extraktionssäulen aus Glas (Säulenlänge 340 mm bei 18 mm innerem Durchmesser), am unteren Ende Glasfritte der Porosität 0 und darunter spitz ausgezogen, oberhalb der Säule ein Lösungsmittelvorrats-Behälter von 100 mm Höhe und 52 mm Innendurchmesser; Glassäulen zur Extraktreinigung, Maße wie Extraktionssäulen, nur mit Schliffhahn unter der Glasfritte zur Regulierung der Tropfgeschwindigkeit (Sonderanfertigungen).

Weitere Geräte zur Probenaufbereitung sind im Kapitel 2.3.2 beschrieben.

2.3.2 Durchführung

Die für die Analyse bestimmten Organe oder Gewebe der Fische (zum Beispiel Muskel, Leber oder Gonaden) werden mit gespültem (des weiteren immer Petrolether/Aceton 2 : 1) Stahlbesteck entnommen und bis zur weiteren Probenaufbereitung in gespülter Alufolie verpackt und bei -20 °C gelagert. Sollten Poolproben untersucht werden (gemeinsame Analyse einer bestimmten Gewebeart von mehreren Fischen), so werden die Gewebeproben in einem Becherglas zusammengegeben und mit dem Ultra-Turrax (IKA Typ 18/10) zu einer homogenen Masse vermixt.

Eine Unterprobe davon bzw. ein entsprechendes Einzelgewebe wird auf der Analysenwaage ausgewogen, 10 μ l interner Standard, bestehend aus je 5 ng/ μ l Aldrin und Mirex in iso-Oktan, zugegeben und quantitativ in eine Achat-Mörsermühle (Fritsch, Typ Pulverisette II) gegeben, die bereits je nach Wassergehalt der Probe 10 bis 40 g Natriumsulfat (2 h bei 650 °C gegläht), 10 - 20 g Quarzsand (2 h bei 650 °C gegläht) und 0.1 bis 0.8 g Florisil (5 h bei 550 °C gegläht) enthält. Diese Mischung wird 20 bis 25 min in der Achat-Mörsermühle zu einem trockenen homogenen Pulver vermahlen, das trocken in eine Extraktionssäule eingerüttelt wird, so daß eine gleichmäßig dicht gepackte Füllung entsteht.

Es werden 110 ml Petrolether/Aceton (2:1) mit 10 % Ether auf die Säule gegeben und das Eluat mit einem 250 ml Weithalsrundkolben aufgefangen. Die Extraktionszeit beträgt etwa 3 bis 4 Stunden. In das Eluat werden ca. 10 bis 20 g Natriumsulfat (2 h bei 650 °C gegläht) gegeben, umgeschwenkt und 5 bis 10 min stehengelassen. Die Mischung wird in einen weiteren Schliffkolben überspült und dabei über einen Schwarzbandfilter filtriert.

Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer unter schwachem Vakuum bei 35 °C Badtemperatur auf ca. 1 ml eingengt und in einen trockenen, auf der Analysenwaage ausgewogenen 25 ml-Spitzkolben überspült. Darin wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt, mit Aceton von außen abgespült und zum Trocknen und Abkühlen stehengelassen. Danach wird der Kolben erneut auf der Analysenwaage ausgewogen und aus der Gewichts Differenz der Fettgehalt der Probe bestimmt.

In eine Extraktreinigungssäule wird bei geschlossenem Hahn eine Mischung aus Petrolether und Dichlormethan (4:1) gegeben, so daß die Säule bis zum Vorratsbehälter mit Lösungsmittel gefüllt ist. In die Flüssigkeit werden 15 g einer Mischung aus Florisil (5 h bei 550 °C gegläht und mit 3 % Wasser desaktiviert) und Kieselgel (über Nacht bei 130 °C im Trockenschrank und mit 10 % Wasser desaktiviert) im Gewichtsverhältnis 5:1 gegeben und nach dem Einsinken des Pulvers das Lösungsmittel soweit abgelassen, daß der Lösungsmittelpegel gerade über dem Florisil-Kieselgel-Pegel steht.

Der Extrakt von der Fettbestimmung wird mit dreimal 2 ml Petrolether/Dichlormethan (4:1) aufgenommen und auf die Florisil-

Kieselgel-Säule gegeben, wobei man die Probe jedesmal einsickern läßt, ohne daß dabei die Säule trockenfällt. Dann werden 144 ml Petrolether/Dichlormethan (4:1) auf die Florisil-Kieselgel-Säule gegeben und die Elutionsgeschwindigkeit so eingestellt, daß die Extraktreinigung nach ca. 3 bis 4 Stunden beendet ist. Zum Eluat wird 1 ml iso-Oktan gegeben, und es wird am Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingengt.

Falls der Extrakt mehr als 100 mg Fett enthält, wird dieser 1 ml auf eine zweite Florisil-Kieselgel-Säule gegeben (weiteres Verfahren wie bei der ersten Florisil-Kieselgel-Säule) oder in ein graduiertes Reagenzglas überspült und am Rotationsverdampfer wieder auf 1 ml eingengt. Dieser wird in ein Zentrifugenglas gegeben, das bereits 1 ml konzentrierte Schwefelsäure enthält. 1/2 ml Petrolether wird zum Spülen des graduierten Reagenzglases benutzt und ebenfalls auf die konzentrierte Schwefelsäure gegeben.

Das Zentrifugenglas wird vorsichtig geschüttelt, so daß eine Durchmischung der beiden Phasen stattfindet. Danach wird 10 min bei 6000 Umdrehungen/min zentrifugiert (Hettich, Typ Universal 1200) und mit einer Pipette die organische Phase abgenommen und in das benutzte graduierte Reagenzglas gegeben. Die konzentrierte Schwefelsäure wird zweimal mit 1 ml Petrolether gespült und zentrifugiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer auf etwa 1 ml eingengt und im Stickstoffstrom (Reinheit 5.0) genau auf 1 ml eingestellt.

Es wird 1/2 ml iso-Oktan zugegeben, die genaue Flüssigkeitsmenge notiert und die Probe mit einer Pipette in eine Glasviole mit Silikon-Teflonseptum gegeben. Die Viole wird bis zur gaschromatographischen Analyse bei -20 °C aufbewahrt.

Im Falle einer zweiten Reinigung auf einer Florisil-Kieselgel-Säule wird das Eluat am Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingengt, in ein graduiertes Reagenzglas überspült und dann so behandelt, wie die vereinigten organischen Phasen der Schwefelsäurebehandlung.

2.3.3 Modifikationen

Die Probenaufbereitung stellt eine Kombination der von ERNST et al. (1974) und CETINKAYA et al. (1984) angegebenen Methoden dar. Das Prinzip der Methode ist die Extraktion des in den Organen enthaltenen Fetts - oder besser des extrahierbaren organischen Materials (EOM) -, mit dem auch die gesuchten CKW von dem verbleibenden Gewebehomogenat getrennt werden. Die weiteren Schritte dienen der gravimetrischen Bestimmung des Fettgehalts und der Reinigung der CKW von den die gaschromatographische Analyse störenden Fettbestandteilen. Da dies durch die Säulenchromatographie allein in vielen Fällen nicht erreichbar war, wurde die Methodik um die Schwefelsäurebehandlung (modifiziert nach MURPHY, 1972) erweitert. Der Probenaufbereitungsgang ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

Die gemischten Leberproben der Klieschen aus der Deutschen Bucht (Dezember 1984) wurden nach der Methode von ERNST et al. (1974) über Aluminiumoxidsäulen gereinigt und mit Florisilsäulen vorfraktioniert. Dieses Verfahren wurde nach diesen Proben auf das oben beschriebene geändert, da die Fettabtrennungskapazität der Aluminiumoxidsäulen geringer als die der Florisil/Kieselgel-Säulen war. Außerdem traten bei der Vorfraktionierung einige Fehlerquellen auf, die zu Verzögerungen bei der Auswertung führten. So war die Trennung in eine erste Fraktion (HCB, DDE, PCB) und eine zweite Fraktion (α -HCH, Lindan, DDD und DDT) nicht immer vollständig und es bestand die Gefahr, daß einige CKW der zweiten Fraktion z. T. auf der Säule zurückgehalten wurden.

Diese Nachteile und die durch die Verwendung von Kapillarsäulen bestehende Möglichkeit der vollständigen chromatographischen Trennung aller gesuchten CKW führten zur Modifikation der Probenaufbereitung.

Die Behandlung der Proben mit konzentrierter Schwefelsäure nach dem Aufbereitungsgang wurde als sinnvoll erachtet, weil bei der Fettabtrennung über eine chromatographische Säule folgende Probleme bestehen:

Biologische Probe	(Fisch, Muschel)
Organentnahme	(Leber, Muskel; Weichkörper)
Interner Standard	(10 µl Aldrin und Mirex)
Homogenisierung	(Ultra-Turrax; Achat-Mörsermühle: Natriumsulfat, Quarzsand)
Fettextraktion	(Säule: Petrolether, Aceton, Ether)
Fettbestimmung	(Gravimetrisch)
1. Fettabtrennung	(Florisil/Kieselgel-Säule: Petrolether/Dichlormethan)
2. Fettabtrennung	(wie 1. oder konz. H ₂ SO ₄)
GC/ECD-Analyse	(Kapillarsäulen: SE-54, OV-1701)
Auswertung	(ext. und int. Standard, Peakhöhen)

Abb. 3: Schematische Darstellung der Probenaufbereitung für die Rückstandsanalytik chlorierter organischer Verbindungen im biologischen Material.

Die Fettrückhaltekapazität der Säule ist u. a. abhängig von der Menge des Säulenmaterials, der Desaktivierung des Säulenmaterials mit Wasser und der Menge des Elutionsmittels. Werden die Bedingungen so eingestellt, daß eine größtmögliche Fettrückhaltung gewährleistet ist, so besteht die Gefahr, daß einige der gesuchten CKW (z. B. Dieldrin) auf der Säule z. T. zurückgehalten werden (HOLDEN & MARSDEN, 1969).

Werden die Bedingungen andererseits so eingestellt, daß alle CKW vollständig eluiert werden, so verbleibt bei höheren Fettgehalten eine für die Kapillargaschromatographie untragbare Menge Fett im Eluat. Da es im ersten Fall u. a. beim Dieldrin zu Fehlern bei der

Quantifizierung kommen kann, wurde der zuletzt beschriebenen Vorgehensweise mit anschließender Schwefelsäurebehandlung bei gleichzeitiger Zerstörung des Dieldrins (FAO, 1983) der Vorzug gegeben. Außerdem werden durch die Schwefelsäurebehandlung z. T. Endrin und Methoxychlor zerstört (HAHN & THIER, 1973; VEIEROV & AHARONSON, 1978).

2.4. Gaschromatographische Analyse

Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der hier untersuchten chlororganischen Verbindungen wird ein Kapillargaschromatograph (Shimadzu GC 9A) mit einem Elektroneneinfangdetektor (^{63}Ni -ECD), einem Probengeber (AOC 9) für die automatische Zweisäulen-Chromatographie und einem Integratorsystem (CR 3/A) mit der Möglichkeit der Rohdatenspeicherung auf einer Diskettenstation (FDD 1/A) verwendet. Die Auftrennung erfolgt über eine 50 m SE-54-CB Fused-silica-Kapillare (Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm) und eine 25 m OV-1701-CB Fused-silica-Kapillare (Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm). Beide Säulen werden nacheinander vom automatischen Probengeber angesteuert.

Als Trägergas wird Helium der Reinheit 5.0 (Säulenvordruck: SE 54: 150 k-Pascal; OV 1701: 100 k-Pascal) mit einer kontinuierlichen Septenspülung von 10 ml/min verwendet. Die Probenaufgabe von 1 bis 2 μl erfolgt splitless bei einer Injektortemperatur von 300 °C. Nach einer Minute setzt eine Injektorspülung von 20 ml/min ein. Die Detektortemperatur beträgt 300 °C.

Folgendes Temperaturprogramm wird verwendet:

Anfangstemperatur 90 °C, 2 min isotherm, dann mit 20 °C/min auf 170 °C, 1 min isotherm, mit 1 °C/min auf 200 °C und mit 3 °C/min auf 250 °C, 25 min isotherm. Als "Make-Up-Gas" für den Detektor wird 40 ml/min Argon/Methan (95:5) in ECD-Qualität verwendet.

Die Chromatogramme werden magnetisch auf einer Diskette (Maxell MD2-HD) aufgezeichnet und können dann zur besseren Auswertung mit unterschiedlichen Signalabschwächungen und Papiervorschubgeschwindigkeiten erneut ausgedruckt werden.

2.5. Auswertung der Chromatogramme

Die qualitative Auswertung erfolgt auf einem Lichttisch durch Übereinanderlegen der Chromatogramme der Proben und der externen Standards, die im gleichen Probenlauf eingespritzt wurden. Folgende CKW werden routinemäßig bestimmt (Abb. 4):

Pentachlorbenzol (PeCB), Hexachlorbenzol (HCB), alpha- und gamma-Hexachlorcyclohexan (HCH, gamma-Isomeres = Lindan), die p,p'-Isomere von DDE, DDD (TDE) und DDT, Oktachlorstyrol (OCS) und die Chlorbiphenyle 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180 und 170 (Nummerierung nach BALLSCHMITER & ZELL, 1980).

Außerdem werden die Probenchromatogramme mittels eines weiteren Standardgemisches auf die folgenden Substanzen untersucht: β - und δ -HCH, Heptachlor, Heptachlorepoxid, cis-, trans- und oxy-Chloridan, Telodrin, Endrin, α - und β -Endosulfan, Methoxychlor und die o,p'-Isomere von DDE, DDD und DDT.

Zur Absicherung der Richtigkeit der Zuordnung werden die Ergebnisse der qualitativen Auswertung der OV-1701 und SE-54-Kapillarsäulen miteinander verglichen. Bei Nichtvorhandensein eines CKW-Signals in einem der beiden Chromatogramme gilt die Substanz als nicht identifiziert.

Die quantitative Auswertung erfolgt durch Höhenmessung der Signale in den Chromatogrammen und Vergleich mit den Höhen von Standardpeaks dreier unterschiedlicher Konzentrationen. Zur Konzentrationsangabe werden nur die Ergebnisse der besser trennenden SE-54 Säule verwendet. Die Endkonzentrationen werden auf die mittlere Wiederfindung der beiden internen Standards bezogen. Die Angabe der Chlorkohlenwasserstoffkonzentrationen erfolgt in $\mu\text{g/kg}$ Frisch- bzw. Fettgewicht des untersuchten Organs.

2.6 Besonderheiten bei der Auswertung

2.6.1 Manuelle Chromatogrammauswertung

Die manuelle Auswertung der Chromatogramme war nötig, da mit der automatischen Integration nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden:

Abb. 4 (nächste Seite): Chromatogramme des externen Standards (A), der technischen PCB-Mischung Clophen A60 (B) und eines Extrakts aus der Klieschenleber (C) auf zwei unterschiedlich polaren Fused-Silica-Kapillarsäulen.

1 Pentachlorbenzol	8 Oktachlorstyrol	15 CB 153 *
2 α -HCH	9 CB 101 *	16 p,p'-DDT
3 HCB	10 Dieldrin	17 CB 138 *
4 Lindan	11 p,p'-DDE	18 CB 180 *
5 CB 28 *	12 Endrin	19 Mirex **
6 CB 52 *	13 CB 118 *	20 CB 170 *
7 Aldrin **	14 p,p'-DDD	

* : CB = Chlorobiphenyl (Nummerierung nach BALLSCHMITER & ZELL, 1980)

** : Interner Standard

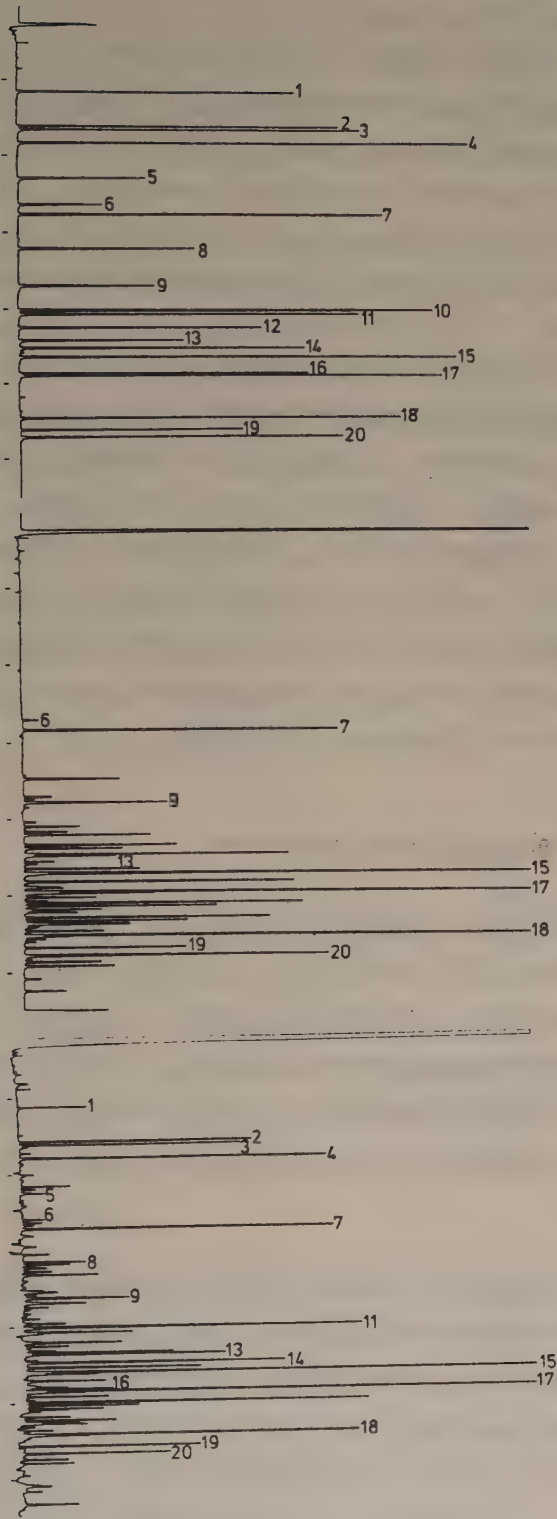
1. Die qualitativen Zuordnungen sind bei der automatischen Auswertung wegen leichter Verschiebungen der Retentionszeiten häufig falsch, da durch die Verwendung von Kapillarsäulen die Substanzpeaks sehr nahe beieinander liegen können. Eine nachträgliche Korrektur der Zuordnung ist relativ zeitaufwendig. Das menschliche Auge ist im Gegensatz zum Integrator in der Lage Muster zu erkennen, so daß eine manuelle Auswertung relativ schnell durchführbar ist.

2. Die Integrationsergebnisse von kleineren Signalen sind häufig mit großen Fehlern behaftet, wenn in der Nähe der Signale negativ ausschlagende Peaks auftreten, die durch restliche Fettverunreinigungen bewirkt werden können. Diese Fehler können nur bei der Darstellung der gespeicherten Chromatogramme auf dem Bildschirm visuell erkannt werden, weil nur in diesem Fall die zur Integration verwendete Basislinie angezeigt wird. Eine Korrektur dieser Fehler in einzelnen Chromatogrammen ist nur mit sehr großem Zeitaufwand möglich.

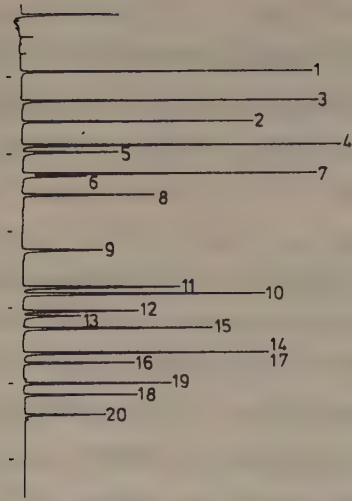
Abweichungen von der Linearität bei der Auswertung der Peakhöhe wurden durch Verwendung von Standards im erwarteten Konzentrationsbereich der Proben und durch den Einsatz von drei Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen ausgeglichen.

SE 54

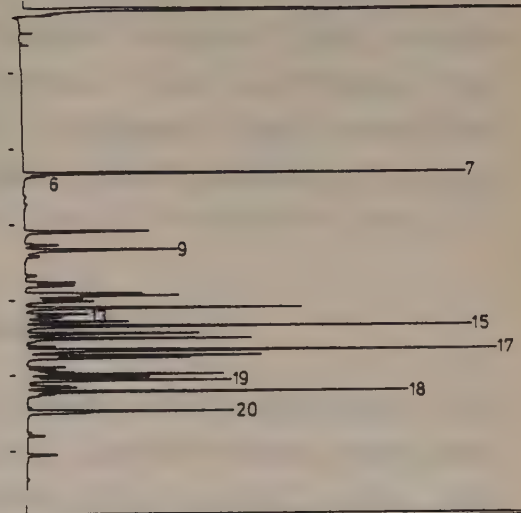
OV 1701



A



B



C

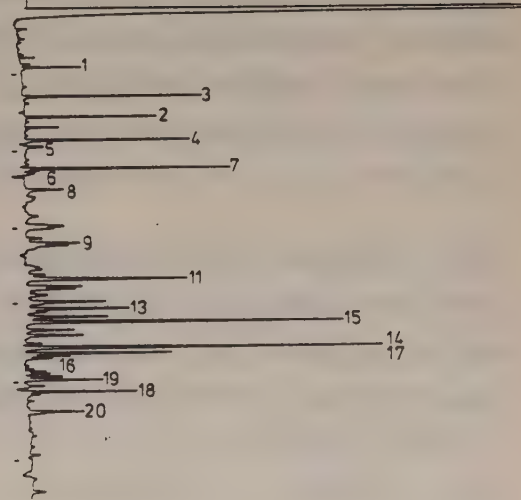


Abb. 4

2.6.2 Interne Standards

Nach den Empfehlungen des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten - Fachgruppe IX Umweltanalytik - (VDLUFA, 1980) wurden Aldrin und Mirex als interne Standards eingesetzt. Sie sind sehr gut für diesen Gebrauch geeignet, denn sie haben in den SE-54- und OV-1701-Chromatogrammen Retentionszeiten, zu denen keine anderen Signale in den Proben gefunden werden.

Die Abwesenheit von Aldrin und Mirex in den Fischen wurde anhand von Proben aus allen Regionen des Untersuchungsgebietes geprüft. Falls in einigen Proben, die mit internem Standard behandelt wurden, doch Aldrin oder Mirex vorhanden gewesen sein sollten, so dürfte ein dadurch entstandener Fehler aller Wahrscheinlichkeit nach kleiner als 10 % gewesen sein, weil die eingesetzten Konzentrationen hoch gegenüber möglichen Werten in den Proben gewesen sind. Es wurden keine auffällig abweichenden Konzentrationen der internen Standards in den untersuchten Organen gefunden.

2.6.3 Auswertung der PCB-Konzentrationen

Zur Auswertung der PCB-Konzentrationen wurden die für die PCB-Höchstmengenverordnung vorgesehenen Chlorbiphenyle (CB) 28, 52, 101, 153, 138 und 180 verwendet (BECK & MATHAR, 1985). Da die CB 28 und 52 nur in sehr geringen Konzentrationen in den Fischproben gemessen wurden und häufig durch Überlagerungen mit anderen Substanzen Schwankungen unterlagen, wurden sie für die endgültige Auswertung nicht berücksichtigt.

Zum Vergleich mit älteren, durch gepackte Chromatographie-Säulen erzielte Daten, wurden die Einzelkonzentrationen der Chlorbiphenyle in die in der Literatur häufig verwendete Bezugsgröße der technischen PCB-Mischung Clophen A60 (Abb. 4) umgerechnet. Dieses Clophen besteht zu ca. 30 % aus den drei Kongeneren 153, 138 und 180 (JENSEN & SUNDSTRÖM, 1974; DUINKER & HILLEBRAND, 1983a; SCHULTE & MALISCH, 1983). Die Methode der Umrechnung ist danach durch die Gleichung 7 gegeben:

$$\text{PCB-A60} = (\text{CB153} + \text{CB138} + \text{CB180}) : 0.3 \quad (\text{Gl. 7})$$

Die in biologischen Proben tatsächlich gefundenen Gesamtkonzentra-

tionen sind nach dem jetzigen Stand der Analytik nur etwa halb so groß wie die auf Clophen A-60 bezogenen (SCHULTE & MALISCH, 1984; Abb. 4). Dies wird durch den unterschiedlich starken Abbau der einzelnen Kongenere in der Umwelt und in den Fischen bewirkt (SCHULTE & ACKER, 1974; SUNDSTRÖM et al., 1976; NIIMI & OLIVER, 1983).

Es besteht die Möglichkeit, daß die einzelnen PCB - trotz des Gebrauchs von Kapillarsäulen - durch die Gaschromatographie nicht vollständig aufgetrennt werden. Die für die Konzentrationsangaben verwendeten Chlorbiphenyle können mit anderen in geringeren Konzentrationen anwesenden PCB überlagert sein. Die Abtrennung dieser störenden Substanzen läßt sich nur mit "Heart-cut-Techniken" erreichen (DUINKER et al., 1987), die in diesem Projekt nicht realisiert werden konnten. Da bei der Auswertung aber nur Daten, die innerhalb dieser Arbeit mit konstanter Methodik erzeugt wurden, verglichen wurden, können die besprochenen Überlagerungen weitgehend vernachlässigt werden.

2.6.4 Auswahl der weiteren CKW

PeCB, HCB, α -HCH, Lindan, OCS, die p,p'-Isomere von DDE, DDD und DDT und die PCB wurden in fast allen untersuchten Proben gefunden. PeCB wurde nicht für die weitere Auswertung verwendet, da es häufig mit unbekannten Störpeaks überlagerte. OCS wurde nicht verwendet, weil nicht von Beginn der Arbeit an danach gesucht wurde. Es war in der Regel nur in geringen Konzentrationen in den Fischen vorhanden.

Alle anderen gesuchten Chlorkohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Dieldrin wurden generell nicht in den Proben gefunden. Das Vorhandensein einiger dieser Stoffe konnte nur durch die Benutzung der beiden unterschiedlich polaren Kapillarsäulen mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

2.6.5 Nachweisgrenzen:

Die Nachweisgrenzen der einzelnen CKW sind abhängig von der aus den Organen gewonnenen Menge Fett, in dem die Substanzen enthalten sind, dem Responsefaktor der einzelnen Substanzen am ECD und der

Lösungsmittelmenge, aus der eingespritzt wird. Für die Beispiele 100 und 500 mg Fett in der Einwaage sind die Nachweisgrenzen in der Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13:

Nachweisgrenzen der CKW in biologischen Proben anhand von zwei Beispielen:

I = 100 mg Fett in der Probe; II = 500 mg Fett in der Probe.

Lösungsmittelmenge der Probe: 1.5 ml,

Einspritzvolumen: 1 μl

Responsefaktor ($\text{pg} \cdot \mu\text{l}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$) des Gaschromatographen: RF,

minimale Peakhöhe: 1 mm,

Verdünnungsfaktoren (Lösungsmittelmenge/Einwaage):

I: 15 ($\mu\text{l} \cdot \text{pg}^{-1}$), II: 3 ($\mu\text{l} \cdot \text{pg}^{-1}$),

Nachweisgrenze (NG) in $\mu\text{g/kg}$ Fett bzw. in $\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht bei 10 % Fettgehalt

CKW	RF	NG (Fettgew.)		NG (Frischgew.)	
		I	II	I	II
HCB	0.2	3	0.6	0.3	0.06
α -HCH	0.4	6	1.2	0.6	0.12
Lindan	0.5	8	1.5	0.8	0.15
p,p'-DDE	0.8	12	2.4	1.2	0.24
p,p'-DDD	1.8	27	5.4	2.7	0.54
p,p'-DDT	2.3	35	6.9	3.5	0.69
CB 28	1.0	15	3.0	1.5	0.30
CB 52	1.0	15	3.0	1.5	0.30
CB 101	0.6	9	1.8	0.9	0.18
CB 153	0.6	9	1.8	0.9	0.18
CB 138	0.6	9	1.8	0.9	0.18
CB 180	0.6	9	1.8	0.9	0.18

Es wurde versucht, bei der Probenaufbereitung innerhalb dieser Grenzen zu bleiben, da bei Unterschreitung die Nachweisgrenze zu hoch lag und sich bei Überschreitung die Probenreinigung als problematisch erwies. Eine Fettmenge von 100 mg entspricht bei 5 % Fettgehalt einer Organeinwaage von 2 g. Entsprechende Mengen Probenmaterial standen nicht immer zur Verfügung. Konzentrationen, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, sind in den Tabellen mit "Null" angegeben.

2.7 Interkalibrierungen

Die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Ergebnisse wurde durch

Doppelbestimmungen, Mehrfachbestimmungen über längere Zeiträume (Tabelle 14) und Interkalibrierungen mit anderen Labors (Tabellen 15 bis 18) gewährleistet. Danach kann davon ausgegangen werden, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Konzentrationswerte der CKW im Rahmen der für diese Art der Analytik üblichen Fehlerbreite liegen.

Tabelle 14:

Variationskoeffizienten (V) aus 26 Doppelbestimmungen von Fischleberproben und Mehrfachbestimmungen über einen längeren Zeitraum bei unabhängigen Probenaufbereitungsgängen. Angaben in Prozent.

CKW	V _{Mittel} 2 x	V _{Min} 2 x	V _{Max} 2 x	V 3 x	V 4 x	V 6 x
HCB	10.1	0	53	10.6	20.3	25.6
α-HCH	11.8	0	31	9.6	10.5	25.6
Lindan	15.0	0	42	6.7	21.0	28.0
p,p'-DDE	8.9	0	32	15.0	12.2	9.8
p,p'-DDD	11.4	0	42	5.6	20.7	28.1
p,p'-DDT	12.7	0	43	5.7	20.0	27.5
CB 101	10.1	0	22	26.4	20.3	15.3
CB 153	9.6	0	25	20.7	22.5	6.2
CB 138	10.6	1.8	35	24.8	25.2	10.3
CB 180	15.1	0	42	11.6	28.9	23.0
Fett	3.5	0.1	10	5.4	7.0	5.4

Tabelle 15:

Ringanalyse I/85 der GDCh-Arbeitsgruppe für Pestizide. Ergebnisse der Analyse eines Pflanzenöls, Angaben in mg/kg.

CKW	Gehalt	Zulässiger Streubereich	Büther
HCB	0.10	0.05 - 0.15	0.11
α-HCH	0.06	0.025 - 0.095	0.06
β-HCH	0.20	0.12 - 0.28	0.23
Lindan	0.12	0.064 - 0.176	0.12
Dieldrin	0.10	0.05 - 0.15	0.08
p,p'-DDE	0.08	0.038 - 0.122	0.09
p,p'-DDD	0.20	0.12 - 0.28	0.20
p,p'-DDT	0.50	0.35 - 0.65	0.53

Tabelle 16:

Ergebnisse der Interkalibrierung mit dem Bremer Umweltinstitut (Dr. CETINKAYA), Januar 1986. Es wurde Muskelfleisch von zwei Wasserfischen analysiert, Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht.

Nr.	PCB	Aufbereitung 1		Aufbereitung 1		Aufbereitung 2	
		Analyse 1		Analyse 2		Analyse 2	
1	CB 101	45		40		38	
	CB 153	130		102		101	
	CB 138	100		91		92	
	CB 180	55		53		54	
	CB 170	35		35		38	
2	CB 101	30		28		32	
	CB 153	80		65		72	
	CB 138	60		60		70	
	CB 180	30		33		40	
	CB 170	25		20		30	

1: CETINKAYA; 2: BÜTHER

Tabelle 17:

Ergebnisse der Interkalibrierung mit dem Rijksinstituut voor Visserijonderzoek (Dr. de Boer), IJmuiden, Niederlande, Oktober 1986. Es wurden Leberpoolproben von Klieschen (*Limanda limanda*) aus der Deutschen Bucht (3 Stationen) analysiert. Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht.

CKW	Station 1		Station 2		Station 3	
	DeBoer	Büther	DeBoer	Büther	DeBoer	Büther
CB 28	7.9	6	5.8	5	7.5	6
CB 52	9.8	10	6.2	8	9.3	10
CB 101	42	41	26	24	34	32
CB 118	39	43	33	38	37	42
CB 153	144	139	88	84	90	96
CB 138	117	120	73	73	78	80
CB 180	39	52	17	17	18	19
PECB	5.4	5	4.4	5	9.4	9
HCB	11	15	7.4	9	8.5	11
α -HCH	22	21	20	16	18	18
Lindan	32	34	39	25	39	30
p,p'-DDE	40	43	41	44	36	38
p,p'-DDD	31	32	19	18	28	22
p,p'-DDT	11	13	17	19	28	31

PECB = Pentachlorbenzol

Tabelle 18:

Ringanalyse I/88 der GDCh-Arbeitsgruppe für Pestizide. Ergebnisse der Analyse eines Butterfetts, Angaben in mg/kg.

CKW	Gehalt	Zulässiger Streubereich	Büther
α -HCH	1.30	0.91 - 1.49	1.20
β -HCH	1.27	0.87 - 1.41	1.10
Lindan	0.15	0.08 - 0.22	0.17
δ -HCH	0.13	0.06 - 0.18	0.17
Dieldrin	0.12	0.05 - 0.15	0.08
p,p'-DDE	0.65	0.46 - 0.84	0.65
p,p'-DDD	1.91	1.43 - 2.23	1.80
p,p'-DDT	0.81	0.60 - 1.02	0.90

2.8 Statistische Methoden

Zur Bearbeitung und Verdeutlichung der gewonnenen Ergebnisse wurden verschiedene statistische Methoden angewendet (Gleichungen s. Anhang 1).

Der Median wurde erhalten, indem die Werte der Größe nach sortiert wurden und der mittlere Wert, bzw. der Mittelwert der beiden mittleren Werte, genommen wurde. Entsprechend wurde bei den Quartilen Q_1 und Q_3 verfahren.

Für den Vergleich von je zwei unabhängigen Stichproben wurde - statt des nur bei Normalverteilung streng gültigen t-Tests - der verteilungsunabhängige U-Test nach Mann und Whitney (SACHS, 1974, S. 230 ff) angewandt. Die erhaltenen kritischen Werte von U wurden anhand von Tabellenwerten (SACHS, S. 231) auf Signifikanz geprüft.

Entsprechend wurde für den Vergleich von mehreren unabhängigen Stichproben der ebenfalls verteilungsunabhängige H-Test von Kruskal und Wallis (SACHS, 1974, S. 238 ff) der Varianzanalyse vorgezogen. Beide Tests haben eine Effizienz von 95 % gegenüber dem t-Test und der Varianzanalyse.

Die Prüfung des Korrelationskoeffizienten r auf Signifikanz gegen Null wurde anhand von Tabellenwerten (SACHS, 1974, S. 330) durchgeführt.

Die aus der Analyse einzelner Lebern erhaltenen Konzentrationswerteverteilungen wurden mit dem Test von David und Mitarbeitern (SACHS, 1974, S. 253 f) auf Abweichung von der Normalverteilung geprüft.

Zur weiteren Abschätzung der Annäherung an die Normalverteilung wurden die Momentenkoeffizienten der Schiefe und der Wölbung berechnet (SACHS, 1974, S. 81 ff). Außerdem wurden die Logarithmen der Konzentrationswerte berechnet und erneut nach den oben genannten Kriterien auf Normalverteilung geprüft.

Die Konzentrationsreihen wurden mit dem Test von Dixon (MÖLLER, F., 1979, S. 63) auf signifikante Ausreißer untersucht. Bei Vorliegen von Ausreißern wurden diese aus der Konzentrationsreihe entfernt und erneut auf Normalverteilung untersucht.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeine Ergebnisse

3.1.1 Belastung verschiedener Meeresorganismen mit CKW

Ein Vergleich der Konzentrationen der chlorierten Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Meerestieren der Deutschen Bucht zeigt Unterschiede in der Belastungshöhe, die verschiedene Ursachen haben können (Tabelle 19). So sind z. B. bei den auf das Frischgewicht bezogenen Ergebnissen (Tabelle 19b) die Kabeljaulebern am höchsten belastet, während das Klieschenmuskelgewebe und die Muscheln die geringsten Konzentrationswerte aufweisen.

Bei allen untersuchten Arten ist auffällig, daß die PCB in den höchsten Konzentrationen vorliegen, gefolgt von der Summe der DDT-Verbindungen ($\Sigma\text{DDT} = \text{DDE} + \text{DDD} + \text{DDT}$). DDE und DDD sind in fast allen Fällen höher konzentriert als HCB, α -HCH und Lindan. Das DDT selbst - als Ausgangsprodukt von DDD und DDE - liegt nur noch in geringen Konzentrationen vor.

Unterschiede im Verhältnis der CKW-Konzentrationen zueinander (Konzentrationsmuster) werden zwischen den Arten kaum beobachtet, außer einer relativ hohen PCB-Anreicherung in den Muscheln und hohen HCB und PCB Konzentrationen in Flundern aus dem Gebiet der inneren Deutschen Bucht (Tabelle 19b). Letztere werden im Kapitel 3.1.5 behandelt.

Auffällig ist, daß die Konzentrationen bei Frischgewichtsbezug wie erwartet vom Fettgehalt des untersuchten Organs abzuhängen scheinen (Tabelle 19b). Die höchsten und niedrigsten Konzentrationen sind auch von den höchsten und niedrigsten Fettgehalten begleitet. Deutlich wird dies am Beispiel der Klieschen aus der Deutschen Bucht, die in verschiedenen Monaten an etwa derselben Station gefangen wurden. Im Verlauf des Winters geht der Leberfettgehalt vom Dezember (24%) bis zum Mai (8%) deutlich zurück. Mit diesem Rückgang ist eine Konzentrationsverminderung aller chlorierten organischen Verbindungen im Lebergewebe verbunden (Abb. 5a).

Werden die Ergebnisse auf das Fettgewicht der Leber bezogen, so erhält man ausgeglichene Konzentrationshöhen (Abb. 5b), bei den DDT-Derivaten und zwei Chlorbiphenylen sogar eine

Konzentrationszunahme mit abnehmenden Fettgehalt. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den anderen Meerestieren (Tabelle 19b). Bei Lipidbezug erhält man mit Ausnahme der bei den Flundern und Muscheln beobachteten Abweichungen für alle Arten ein recht einheitliches Belastungsbild. Selbst im Muskelfleisch der Klieschen sind die Konzentrationen gut vergleichbar mit denen der Lebern. Der Trend einer relativen Konzentrationszunahme bei abnehmenden Fettgehalt setzt sich hier teilweise fort.

Tabelle 19a:

Allgemeine Angaben zu den Arten, die für den Vergleich der CKW-Konzentrationen in der Leber, im Muskelfleisch (Fische) und im gesamten Weichkörper (Muscheln) verwendet wurden. Konzentrationsangaben s. Tabelle 19b.

Art	Artname	Anzahl	Gebiet	Breite (geogr.)	Länge (geogr.)	Datum	Fettgeh. (%)
Flunder	Platichthys flesus	7	E-Ä	53°36'	06°50'	2.85	10.17
		3	IDB	54°04'	08°15'	1.85	4.92
		31	DB	54°29'	07°41'	8.85	11.62
Scholle	Pleuronectes platessa	25	DB	54°19'	07°39'	1.85	5.95
		25	DB	54°25'	08°03'	1.85	6.42
		25	DB/NL	54°00'	06°01'	1.85	8.22
Kabeljau	Gadus morhua	25	DB	54°02'	07°05'	1.85	37.85
		25	DB	54°37'	07°12'	1.85	25.75
Kliesche	Limanda limanda	24	DB	54°19'	07°32'	12.84	23.81
		25	DB	54°19'	07°39'	1.85	17.91
		25	DB	54°19'	07°30'	5.85	7.98
		25	DB	54°19'	07°30'	5.85	0.46
* *							
Muschel	Mytilus	50	E-Ä	53°33'	06 47'	3.85	0.59
**	edulis						

* = Fischmuskel

** = gesamter Weichkörper

DB = Deutsche Bucht;

NL = Niederländische Küste;

IDB = Innere Deutsche Bucht; E-Ä = Ems-Ästuar

Tabelle 19b:

Konzentrationen von Chlorkohlenwasserstoffen in verschiedenen Meerestieren der Deutschen Bucht. Angaben in ug/kg Leberfrischgewicht (A) und Leberfett (B). Allgemeine Angaben s. Tabelle 19a.

Art	Fett (%)	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	Σ DDT	CB101	CB153	CB138	CB180	PCB-A60
-----	----------	-----	---------------	--------	-----	-----	-----	--------------	-------	-------	-------	-------	---------

A:

Flunder	10.17	17	8	15	21	18	2	41	25	82	66	28	587
	4.92	35	3	10	15	14	3	32	45	133	102	40	917
	11.62	12	6	11	21	40	0	60	26	67	71	38	587
Scholle	5.95	3	4	6	11	12	3	24	17	40	38	14	307
	6.42	6	4	11	12	15	1	28	13	39	33	8	267
	8.22	4	4	5	12	15	4	31	15	43	37	11	303
Kabeljau	37.85	20	25	34	101	106	41	248	62	228	211	85	1747
	25.75	15	13	21	105	100	34	239	46	193	194	65	1507
Kliesche	23.81	18	27	38	56	37	14	107	56	156	140	36	1107
	17.91	14	18	23	47	28	18	93	28	108	97	32	790
	7.98	5	6	9	28	17	9	54	15	61	51	13	414
	* 0.46	0.4	0.3	0.5	1.7	0.9	0.6	3.1	1.1	4.4	3.9	1	31
Muschel **	0.59	0.2	0.3	1	2	1	0	3	8	15	14	6	117

B:

Flunder	10.17	167	79	147	206	177	20	403	246	806	649	275	5772
	4.92	711	61	203	305	285	61	650	915	2703	2073	813	18638
	11.62	103	52	95	181	344	0	516	224	577	611	327	5052
Scholle	5.95	50	67	101	185	202	50	403	286	672	639	235	5160
	6.42	93	62	171	187	234	16	436	202	607	514	125	4159
	8.22	49	49	61	146	182	49	377	182	523	450	134	3686
Kabeljau	37.85	53	66	90	267	280	108	655	164	602	557	225	4616
	25.75	58	50	82	408	388	132	928	179	750	753	252	5852
Kliesche	23.81	76	113	160	235	155	59	449	235	655	588	151	4649
	17.91	78	101	128	262	156	101	519	156	603	542	179	4411
	7.98	63	75	113	351	213	113	677	188	764	639	163	5188
	* 0.46	87	65	109	370	196	130	674	239	957	848	217	6739
Muschel **	0.59	34	51	169	339	169	0	508	1356	2542	2373	1017	19831

* = Fischmuskel

** = gesamter Weichkörper

Abb. 5 (nächst Seite): Mittlere CKW-Konzentrationen in Lebern von Klieschen einer Station in der Deutschen Bucht in den Monaten Dezember 1984 (12), Januar (45) und Mai (30) 1985. Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Leberfrischgewicht (A) und Leberfett (B), (Fett: Prozentangaben).

3.1.2 Korrelationen CKW-Konzentrationen mit dem Fettgehalt und der Fischlänge

Zur weiteren Überprüfung des Zusammenhangs zwischen den Konzentrationshöhen und dem Fettgehalt wurden die Ergebnisse der Analytik von Klieschenlebern aus der Deutschen Bucht (Tabelle 19) einer statistischen Analyse unterzogen. Diese Daten sind besonders geeignet, da alle Individuen aus einem eng begrenzten Gebiet stammen und andere, regional bedingte Einflußfaktoren minimal sein sollten.

Da eine Normalverteilung der Analysenergebnisse nicht vorausgesetzt werden kann (s. Kap. 3.1.3), wurde zur Ermittlung der Signifikanz von Konzentrationsunterschieden in den verschiedenen Monaten der H-Test von Kruskal und Wallis (s. Kap. 2.8) angewendet. Die Ergebnisse von je zwei Monaten wurden mit dem U-Test von Mann und Whitney verglichen. Bei diesen Tests werden nicht die Mittelwerte, sondern die Einzelergebnisse der jeweiligen Konzentrationsreihen miteinander verglichen (Tabellen A-1a, A-7, A-8).

Die Spannweiten der Konzentrationswerte vom Dezember 1984 sind wesentlich größer als die vom Januar und Mai 1985. Im ersten Fall wurden 24 Einzellebern untersucht, während bei den letzteren fünf Pools mit je fünf Lebern (bzw. Filets) analysiert wurden. Die Ergebnisse daraus stellen also schon Mittelwerte dar, wurden aber bei der statistischen Analyse wie fünf Einzelwerte behandelt.

Mit Ausnahme von DDE und DDT konnten mittels H-Test signifikante Konzentrationsunterschiede in den Lebern der Monate Dezember, Januar und Mai festgestellt werden ($P \leq 0,05$). Die Summe der DDT-Derivate und die Fettgehalte waren in den drei Monaten ebenfalls signifikant verschieden (Tabelle 20). Der Vergleich der einzelnen Monate untereinander bestätigte dieses Ergebnis. Zwischen den Konzentrationswerten von Dezember 1984 und Januar 1985 wurden allerdings kaum signifikante Unterschiede gefunden (Tabelle 20).

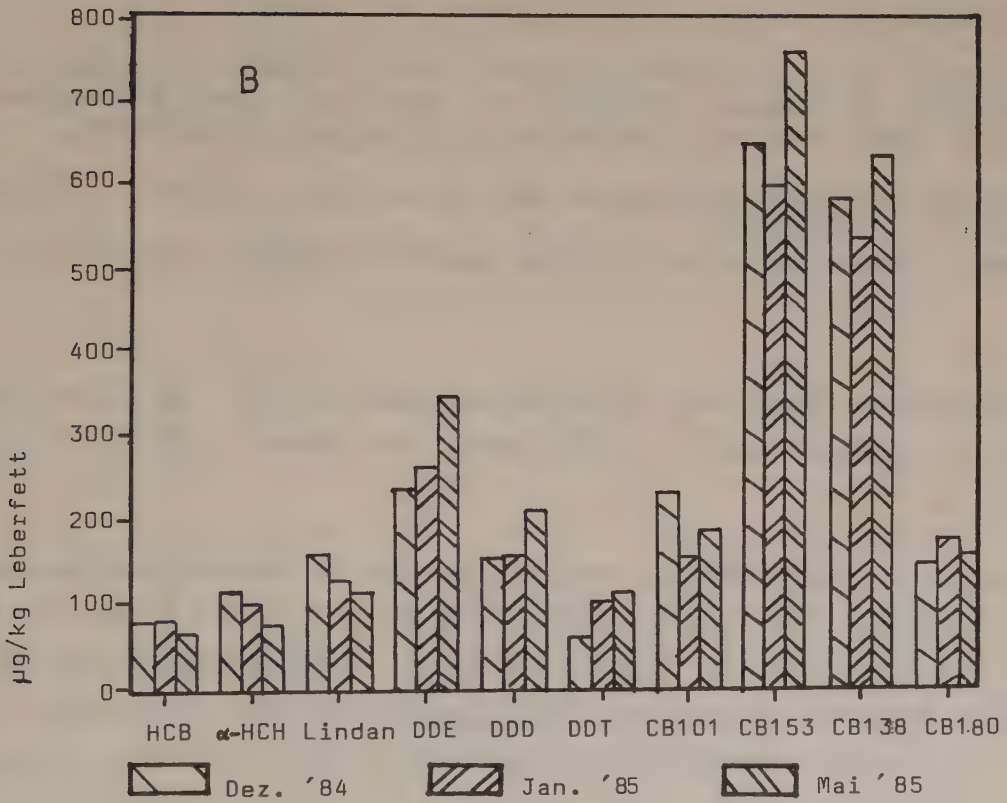
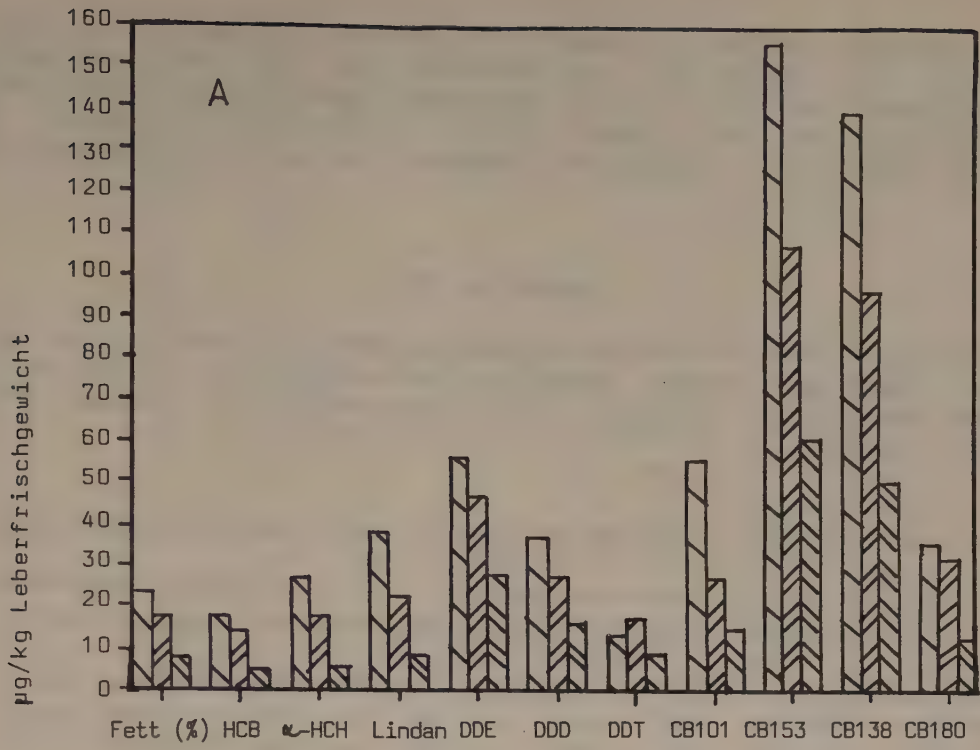


Abb. 5

Abb. 6 (nächste Seite): Zunahme der Konzentrationen von HCB, α -HCH und Lindan (A), Σ DDT (B) und PCB-A60 (C) mit dem Fettgehalt der Kliesenleber. Es wurden die Daten der geographisch unveränderten Stationen 12F/Dez.'84 (Tab. A-6) + 45/Jan.'85 (Tab. A-7) + 30/Mai'85 (Tab. A-8) verwendet. Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht.

Tabelle 20:

Signifikanz der CKW-Konzentrationsabnahmen in Lebern von Kliesen (Limanda limanda) einer räumlich unveränderten Station in der Deutschen Bucht von Dezember 1984 bis Mai 1985. Bezug: Frischgewicht der Lebern.

Statistischer Vergleich	Fett	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	Σ DDT	CB101	CB153	CB138	CB180	PCB-A60
H-Test	0.001	0.005	0.001	0.001	0.1	0.05	n.s.	0.05	0.001	0.001	0.005	0.05	0.005
U-Test 12/45	0.05	n.s.	n.s.	0.05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.01	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
U-Test 45/30	0.01	0.01	0.01	0.01	n.s.	0.1	0.1	0.05	n.s.	0.05	0.05	0.01	0.05
U-Test 12/30	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05	0.01	n.s.	0.05	0.005	0.005	0.005	0.01	0.002
H-Test *	0.005	0.01	0.005	0.005	0.05	0.05	n.s.	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Zahlenwerte: $P \leq 0.X$; n. s.: nicht signifikant

Im Dezember 1984 (Station 12, Tab. A-1a) wurden 24 einzelne Lebern untersucht; im Januar (Station 45, Tab. A-7) und Mai (Station 30, Tab. A-8) 1985 wurden 5 Pools zu je 5 Lebern untersucht.

*: KRUSKALL/WALLIS Vergleich der Stationen 12F/Dez., 45/Jan. und 30/Mai.

12F/Dez.: Einzelwerte zu 5 Pools zusammengefaßt (Tab. A-6).

Die Konzentrationen der Chlorkohlenwasserstoffe im Kliesenmuskel waren in jedem Fall signifikant geringer als in der Leber ($P \leq 0.05$).

Zur weiteren Überprüfung wurden die je 24 Konzentrationswerte der Analytik einzelner Lebern vom Dezember willkürlich zu je fünf gemittelten Ergebnissen zusammengefaßt, entsprechend den durch gemeinsame Analyse erzielten Ergebnissen von Januar und Mai (Tabelle A-6). Bei einer erneuten statistischen Analyse nach Kruskal und Wallis ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede zur ersten Vorgehensweise, mit der Ausnahme, daß der Unterschied der DDE-Konzentrationen in den verschiedenen Monaten in diesem Fall signifikant war (Tabelle 20).

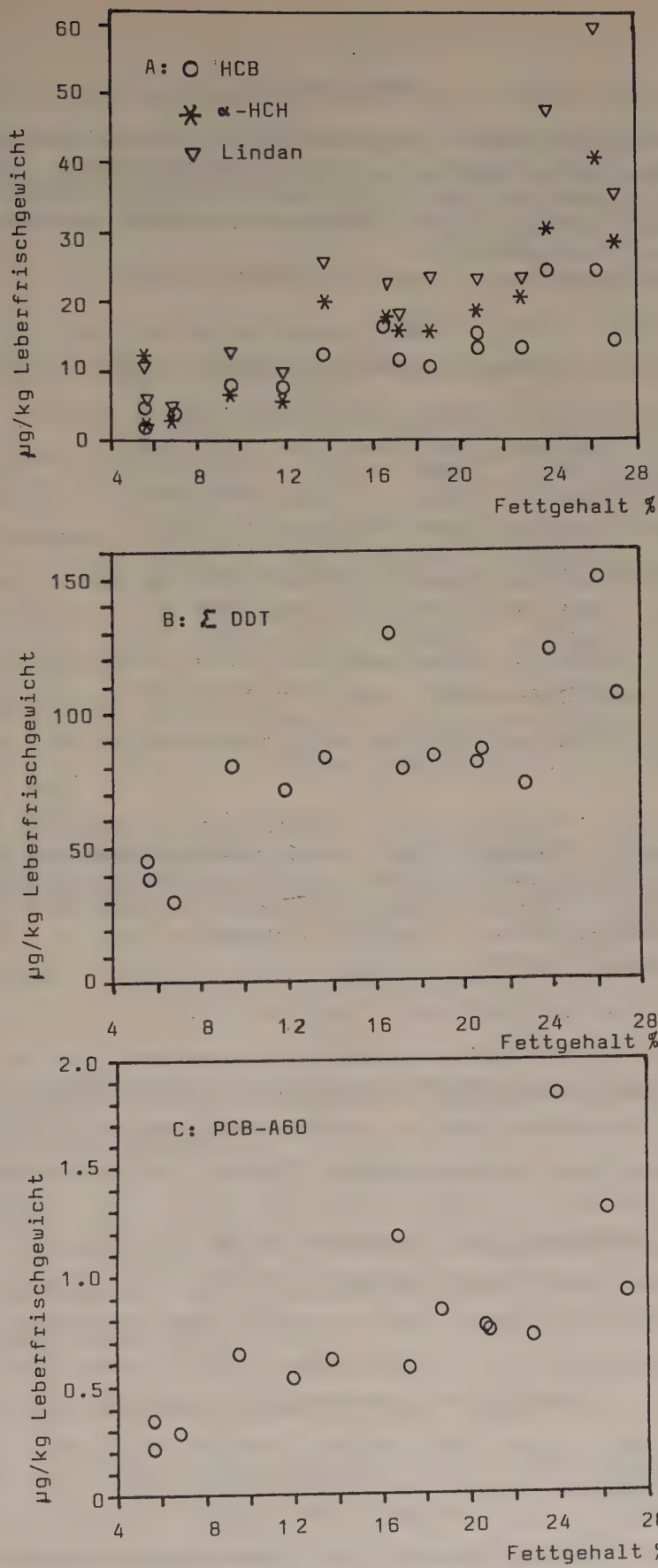


Abb. 6

Tabelle 21:

Lineare und nichtlineare Korrelationen der Schadstoffkonzentrationen mit dem Fettgehalt in der Klieschenleber. Zusammenfassung der Konzentrationswerte der Stationen 12F/Dez. (Tab. A-6), 45/Jan. (Tab. A-7) und 30/Mai (Tab. A-8). Bezug der Konzentrationen auf das Frisch- und Fettgewicht.

12F/Dez.: Einzelwerte zu 5 Pools zusammengefaßt.

CKW	Frischgewicht		Fettgewicht		Fettgewicht *		Fettgewicht *	
	r	P ≤	r	P ≤	r	P ≤	Korr. r	P ≤
HCB	0.864	0.001	0.211	n.s.	-0.169	n.s.	Log. -0.301	n.s.
α-HCH	0.879	0.001	0.210	n.s.	0.397	n.s.	Exp. 0.513	0.05
Lindan	0.842	0.001	0.288	n.s.	0.389	n.s.	Exp. 0.412	n.s.
p,p'-DDE	0.739	0.01	-0.437	n.s.	-0.570	0.01	Exp. -0.567	0.05
p,p'-DDD	0.738	0.01	-0.453	n.s.	-0.339	n.s.	Exp. -0.344	n.s.
p,p'-DDT	0.380	n.s. ^a	-0.435	n.s.	-0.416	n.s.	Log. -0.306	n.s.
Σ DDT	0.776	0.001	-0.614	0.05	-0.649	0.01	Exp. -0.665	0.05
CB 101	0.726	0.01	0.237	n.s.	-0.096	n.s.	Pot. -0.274	n.s.
CB 153	0.737	0.01	-0.201	n.s.	-0.454	0.05	Pot. -0.512	0.05
CB 138	0.748	0.01	-0.073	n.s.	-0.412	n.s.	Log. -0.484	0.05
CB 180	0.717	0.01	-0.168	n.s.	-0.255	n.s.	Log. -0.253	n.s.
PCB-A60	0.748	0.01	-0.159	n.s.	-0.432	n.s.	Pot. -0.503	0.05

Bei Spalten mit * wurden die Konzentrationswerte im Muskel der Kliesche (Station 30/Mai, Tab. A-9) hinzugenommen. In der letzten Spalte wurden die Korrelationen mit den jeweils höchsten Koeffizienten ausgewählt. Korrelationsfunktionen s. Anhang 7.1.

a: Incl. Muskelkonz. $r = 0.721$, $P \leq 0.001$;

n.s.: nicht signifikant.

Bei den auf das Fettgewicht bezogenen Ergebnissen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Konzentrationen in Leber- und Muskelgewebe der verschiedenen Monate nachgewiesen werden.

Zur weiteren Analyse des Zusammenhangs zwischen Schadstoff- und Fettgehalt der untersuchten Organe wurden die Ergebnisse der drei Monate zusammengefaßt und die Korrelationen zwischen den Frischgewichtskonzentrationen der einzelnen chlorierten Verbindungen und dem Fettgehalt berechnet. Dabei wurden die Meßwerte vom Dezember wieder wie oben zu je fünf Mittelwerten vereint, um alle Monate gleich zu wichten.

Ergebnisse und Signifikanzen der linearen Korrelationsrechnungen sind in Tabelle 21 zusammengefaßt. Bei allen untersuchten Stoffen und Stoffgruppen, bis auf das DDT, besteht eine signifikante Korrelation zwischen dem Fettgehalt der Leber und der Konzentration

der Schadstoffe. Bei Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Muskelfleischanalytik besteht auch beim DDT eine Korrelation zwischen Fettgehalt und Frischgewichtskonzentration. Die Abhängigkeit der Konzentrationen vom Leberfettgehalt ist in den Abbildungen 6a-c dargestellt.

Bei der Analyse der Korrelationen zwischen den auf das Leberfett bezogenen Schadstoffkonzentrationen und dem Fettgehalt der Leber ergaben sich, außer beim DDE, keine signifikanten Zusammenhänge (Tabelle 21). Die beim DDE beobachtete Korrelation ist mit einem negativen Vorzeichen behaftet, d. h., daß mit abnehmenden Fettgehalt eine Aufkonzentrierung des DDE im Fett verbunden ist. Deutlicher wird dies, wenn die Ergebnisse der Analytik des Muskelgewebes hinzugezogen werden. In diesem Fall sind die DDE, CB153- und die Summenkonzentrationen der DDT-Verbindungen signifikant negativ mit dem Fettgehalt korreliert. Bei allen anderen Stoffen, mit Ausnahme von α -HCH und Lindan, besteht ebenfalls eine Tendenz zur negativen Korrelation (Tabelle 21).

Diese Tendenz wird verstärkt durch Hinzuziehung der Ergebnisse der nichtlinearen Korrelationsanalysen. Dann sind außerdem CB138 und die Summe der polychlorierten Biphenyle (entsprechend der o. g. Berechnungsformel) signifikant negativ mit dem Fettgehalt korreliert, während beim α -HCH eine positive Korrelation ($P \leq 0.05$) besteht (Tabelle 21). Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß hier die Ergebnisse zweier unterschiedlicher Organe in die Berechnung eingeflossen sind.

Insgesamt werden die beim statistischen Vergleich der Stationen von Dezember, Januar und Mai erzielten Ergebnisse durch die Korrelationsanalysen sowohl der frischgewichts- als auch der fettgewichtsbezogenen Daten bestätigt.

Analytik einzelner Individuen

Zum Vergleich mit den oben beschriebenen CKW-Konzentrationsänderungen im Zeitraum von mehreren Monaten wurden die Korrelationen der Schadstoffkonzentrationen mit den Fettgehalten einzelner Lebern der Kliesen von den Stationen 12, 16 und 40 (Meßfahrt Dezember 1984, Abb. 10) untersucht (Originaldaten s. Tabellen A-1 bis A-3). Bei den auf das Frischgewicht bezogenen Ergebnissen war

nur bei ca. einem Drittel der untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe eine signifikante Korrelation ($P \leq 0.05$) zwischen Fettgehalt und Konzentration meßbar.

Der bereits oben beobachtete Trend zu einer Konzentrationszunahme der fettgewichtsbezogenen Daten mit abnehmenden Fettgehalt tritt hier deutlicher zutage. Bei zwei Drittel der untersuchten Datenreihen bestand eine negative signifikante Korrelation ($P \leq 0.05$) zwischen Fettgehalt und Konzentration.

Da für die Analytik nur Klieschen einer begrenzten Größenklasse (20 - 25 cm) verwendet wurden, sind die Korrelationen zwischen Fischlänge und Konzentrationen fast ausschließlich nicht signifikant. Zum Vergleich wurden Flundern und Schollen aus der Deutschen Bucht mit einer größeren Längenstreuung auf diese Zusammenhänge untersucht (Originaldaten s. Tabellen A-4 und A-5). Ca. 50 % der untersuchten CKW-Konzentrationen waren bei Bezug auf das Frischgewicht signifikant positiv mit dem Fettgehalt korreliert ($P \leq 0.05$). Bei fast allen CKW wurden wiederum signifikant negative Korrelationen ($P \leq 0.05$) zwischen dem Fettgehalt und den auf das Fettgewicht bezogenen Konzentrationen gefunden.

Nur bei den Schollen bestanden bei den Stoffen HCB, α -HCH, Lindan und CB101 signifikant negative Korrelationen ($P \leq 0.05$) zwischen Fischlänge und den auf das Frischgewicht bezogenen Konzentrationen in der Leber.

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß mit zunehmendem Fettgehalt der Leber die auf das Frischgewicht bezogenen Schadstoffkonzentrationen zunehmen. Bei Bezug der Konzentrationen auf das Leberfett ist das Gegenteil der Fall.

3.1.3 Streuung und Verteilung der Meßergebnisse bei Analytik einzelner Individuen

Frequenzhistogramme

Zur Beurteilung der Streuung und Verteilung der Konzentrationen chlorierter Kohlenwasserstoffe in den Lebern der Klieschen einer Station wurden die Daten einzelner Individuen zu Frequenzhistogrammen zusammengestellt. Dazu wurden die Konzentrationen der je-

weiligen Verbindungen der Größe nach sortiert und die Häufigkeit der Werte in einem diskreten Konzentrationsbereich bestimmt. In der Regel wurden bei 23 bis 25 Einzelwerten zehn gleich große Konzentrationsklassen gewählt, mit dem kleinsten Wert als Untergrenze und dem größten Wert als Obergrenze.

Die auf das Leberfrischgewicht bezogenen Konzentrationen der Station 12 (Tabelle A-1a), Dezember 1984 (Abb. 10), ergaben bei den Stoffen HCB, α -HCH, Lindan, DDD und DDT annähernd symmetrische Verteilungen mit nahezu identischen Mittelwerten und Medianen. In der Regel sind diese Verteilungen leicht linkssteil und mit jeweils einem größeren Ausreißerwert behaftet (z. B. Lindan, Abb. 7). Die Ausreißer stammten bei HCB, α -HCH, Lindan und DDE von ein und demselben Fisch, und beim DDE war dieser Ausreißer so groß, daß ein deutlich größerer Mittelwert (56 ppb) als Median (46 ppb) erhalten wurde (Tabelle A1-a). In der DDD-Verteilung war dieser Konzentrationswert der zweitgrößte, während er beim DDT in der unteren Hälfte lag. Bei den PCB gehörte dieser Fisch ebenfalls in den Bereich der höchsten Konzentrationen, wurde aber noch von anderen übertroffen. Die linksschiefen Verteilungen mit vereinzelt hohen Konzentrationswerten sind bei den PCB stärker ausgeprägt als bei den anderen Chlorkohlenwasserstoffen. Die Mittelwerte sind hier um 15 - 20 % größer als die Mediane (Tabelle A-1a).

Die größten Konzentrationswerte sind bei allen CKW nicht mit den größten Fettgehalten gekoppelt. Die Fettgehalte selbst sind ziemlich symmetrisch verteilt mit einem geringen Unterschied zwischen Median (22,88 %) und Mittelwert (23,81 %).

Die auf das Fettgewicht bezogenen Konzentrationen sind sehr ähnlich wie die Frischgewichtsdaten verteilt. Bei allen Stoffen wurden höhere Mittelwerte als Mediane gefunden, die Unterschiede sind im Falle von α -HCH, Lindan, DDD und DDT nur gering. Verursacht werden diese linkssteilen Verteilungen durch eine Häufung niedriger Konzentrationswerte gegenüber einigen wenigen erhöhten Konzentrationen (Tabelle A-1b).

Mediane und Mittelwerte der Konzentrationen, die in Klieschenlebern der Station 16 (Dezember 1984) gefunden wurden, liegen in allen Fällen, sowohl bei den auf das Frischgewicht als auch bei den auf Lipid bezogenen Ergebnissen, sehr dicht beieinander (Tabellen

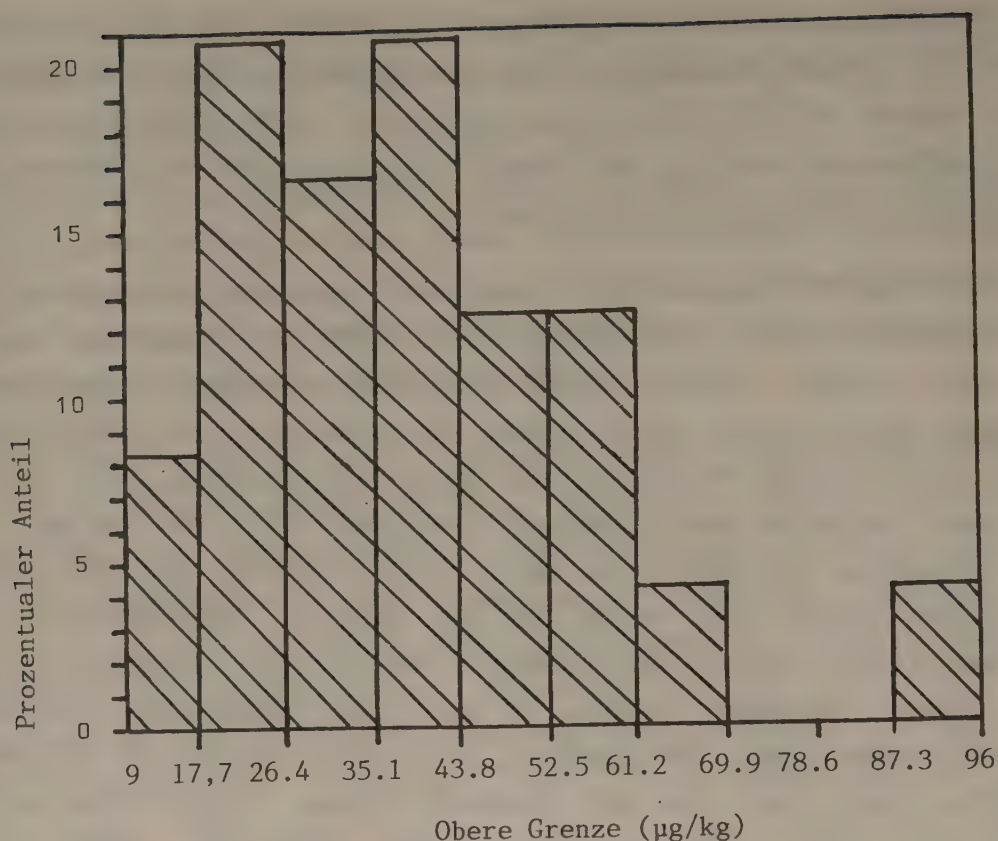


Abb. 7: Prozentuale Besetzung der Konzentrationsgruppen von Lindan in Klieschenlebern der Station 12, Dezember 1984 (Tab. A-1a). Die Spannweite wurde in 10 gleichgroße Gruppen unterteilt. Angaben bezogen auf das Leberfrischgewicht.

A-2a,b). Ähnlich sieht es bei den Ergebnissen der Station 40 vom Dezember 1984 aus (Tabellen A-3a,b). Nur das auf das Frischgewicht bezogene DDT fällt mit einem etwa halb so großen Median (6 ppb) wie Mittelwert (11 ppb) auf. Dieser große Unterschied wird in erster Linie durch einen sehr großen Ausreißerwert (70 ppb) verursacht (Tabelle A-3a).

Momentenkoeffizienten und Test auf Normalverteilung

Zur weiteren Beurteilung wurden die Momentenkoeffizienten der Schiefe und der Wölbung (s. Kap. 2.8) der gefundenen Konzentrationsverteilungen der drei Stationen berechnet (Tabelle 22). Es ergaben sich bei fast allen CKW positive Schiefe-Koeffizienten (Linkssteilheit). Dies entspricht häufig in der Natur beobachteten Verteilungen, deren Merkmale eine untere Grenze haben (Sachs, 1974), d.h., die nicht kleiner als Null werden können. In solchen

Fällen können die Meßwerteverteilungen häufig durch logarithmische Normalverteilungen angenähert werden.

Es wurden deshalb die Logarithmen der Meßergebnisse gebildet und erneut die Schiefe-Koeffizienten berechnet (Tabelle 22a). Nach der Logarithmierung wurden sowohl positive als auch negative Koeffizienten gefunden. Zum einfacheren Vergleich der beiden Verteilungsarten wurden die Mittelwerte aller Schiefekoeffizienten der jeweiligen Stationen gebildet. Die auf das Fettgewicht bezogenen Ergebnisse der Station 12 haben einen größeren positiven Wert als die Frischgewichtsergebnisse bei der Normalverteilung. Die Schiefe-Mittelwerte der Lognormalverteilungen liegen sehr viel dichter bei Null, d. h. die Ergebnisse von Station 12 werden besser durch Lognormalverteilungen angenähert.

Bei Station 16 ist das Gegenteil der Fall, hier neigen die Schiefekoeffizienten der logarithmischen Verteilungen zu absolut größeren negativen Werten als die der Normalverteilungen zu positiven Werten. Die auf das Fettgewicht bezogenen Meßergebnisse von Station 40 werden besser durch die Lognormalverteilungen angenähert (Tabelle 22a).

Bei einem Vergleich der Wölbungskoeffizienten der Verteilungen liegen bei Station 12 die logarithmierten Werte wiederum näher an der Normalverteilung als die Ausgangswerte. Die in Tabelle 22b dargestellten Momentenkoeffizienten der Wölbung zeigen sowohl Hochgipfeligkeit (positive Werte, meist verursacht durch Ausreißer) als auch Flachgipfeligkeit (negative Werte, kein ausgeprägtes Maximum) an. Wegen der großen Streubreite der Ergebnisse der Stationen 16 und 40 kann keine Verteilungsart eindeutig der anderen vorgezogen werden.

Des weiteren wurden die Konzentrationswerte der drei Stationen mit dem Test von DAVID et. al. (s. Kap. 2.8) auf Abweichung von der Normalverteilung untersucht. Signifikante Abweichungen ($P \leq 0.1$) wurden in der Tabelle 22 durch Fettdruck der Momentenkoeffizienten herausgehoben. Die durch Quotientenbildung aus Spannweite und Standardabweichung ermittelten Testwerte ergaben in der Regel dann einen signifikanten Unterschied zur Normalverteilung, wenn sie auf die größten positiven und negativen Wölbungskoeffizienten der je-

Tabelle 22:

Momentenkoeffizienten der Schiefe (A) und der Wölbung (B) der Verteilungen von CKW in Klieschenlebern der Stationen 12, 16 und 40, Dezember 1984. Konzentrationen bezogen auf das Frischgewicht (Frisch) und das Fettgewicht (Fett) der Lebern.

CKW	Originaldaten						Logarithmiert					
	Station 12		Station 16		Station 40		Station 12		Station 16		Station 40	
	Frisch	Fett	Frisch	Fett	Frisch	Fett	Frisch	Fett	Frisch	Fett	Frisch	Fett
A:												
HCB	0.88	1.60	0.12	<u>0.83</u>	0.69	0.67	-0.10	0.51	-0.47	<u>-0.08</u>	-0.16	-0.12
α -HCH	0.69	<u>2.17</u>	0.09	<u>-0.91</u>	0.43	0.36	-0.47	<u>-0.38</u>	<u>-1.51</u>	<u>-3.16</u>	-0.13	-0.43
Lindan	<u>1.21</u>	1.94	0.29	<u>-0.58</u>	0.41	<u>1.12</u>	<u>-0.51</u>	<u>-0.14</u>	-0.40	<u>-1.77</u>	-0.07	<u>0.02</u>
p,p'-DDE	<u>1.93</u>	1.77	0.30	<u>0.07</u>	0.50	<u>0.25</u>	0.57	0.68	-0.49	<u>-0.36</u>	<u>-1.12</u>	-0.52
p,p'-DDD	0.25	0.81	<u>0.13</u>	0.24	<u>0.39</u>	<u>0.51</u>	-1.01	-0.52	-0.38	<u>-0.63</u>	<u>-0.42</u>	<u>-0.16</u>
p,p'-DDT	1.00	0.56	0.92	0.82	<u>2.93</u>	<u>2.89</u>	-0.61	-0.87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CB 101	1.54	1.96	-0.23	0.34	<u>0.57</u>	1.62	0.39	0.69	-0.67	-0.42	<u>-0.23</u>	-0.12
CB 153	1.07	1.39	0.44	0.39	0.15	0.99	0.30	0.56	-0.28	-0.59	-0.57	-0.11
CB 138	0.93	1.38	0.03	0.40	0.31	0.93	0.18	0.41	-0.58	-0.56	-0.33	0.07
CB 180	1.03	1.50	0.51	0.60	0.35	1.38	<u>0.32</u>	<u>0.52</u>	-0.37	-0.46	-0.42	<u>0.10</u>
Mittelwert	1.05	1.51	0.26	0.21	0.66	1.01	-0.08	0.15	-0.56	-0.95	-0.43	-0.15
Fett	0.06		0.48		-0.22		-0.70		0.01		-0.69	
B:												
HCB	0.73	2.35	-0.66	<u>0.84</u>	0.29	-0.49	-0.78	0.14	-0.55	<u>0.15</u>	-0.11	-0.39
α -HCH	0.47	<u>6.98</u>	-0.27	<u>2.18</u>	-0.66	-0.31	-0.35	<u>3.20</u>	<u>3.30</u>	<u>11.04</u>	-0.86	0.11
Lindan	<u>2.08</u>	3.66	-0.48	<u>0.67</u>	-0.85	<u>1.61</u>	<u>0.78</u>	<u>1.80</u>	-0.45	<u>4.34</u>	-0.82	<u>0.06</u>
p,p'-DDE	<u>4.18</u>	2.68	-0.69	<u>-1.29</u>	-0.45	<u>-1.28</u>	0.10	-0.21	-0.18	<u>-1.39</u>	<u>2.06</u>	-0.42
p,p'-DDD	-0.37	0.20	<u>-1.04</u>	-0.71	<u>-0.96</u>	<u>-0.91</u>	0.91	0.22	-0.81	0.56	<u>-0.94</u>	<u>-1.29</u>
p,p'-DDT	0.12	-0.36	-0.11	0.01	<u>8.88</u>	<u>8.41</u>	-0.65	-0.08	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CB 101	1.54	3.56	-0.69	-0.73	<u>-0.90</u>	2.58	-0.11	-0.14	-0.46	-0.34	<u>-1.28</u>	-0.83
CB 153	0.21	1.06	-0.20	-0.55	-0.90	0.43	-0.81	-0.72	-0.45	0.36	-0.31	-0.45
CB 138	0.00	1.24	-0.73	-0.40	-1.02	-0.09	-0.87	-0.68	-0.40	0.02	-0.90	-0.83
CB 180	-0.06	1.28	0.27	-0.31	-0.25	1.30	<u>-1.09</u>	<u>-0.81</u>	-0.60	0.04	-0.39	<u>0.63</u>
Mittelwert	0.89	2.08	-0.47	-0.03	0.27	1.10	-0.23	0.28	-0.07	1.65	-0.35	-0.39
Fett	-0.61		-0.73		-1.00		-0.02		-1.02		-0.66	

Positiver Wert: Linkssteile Verteilung (A); Hochgipfeligkeit (Ausreißer, B);

Negativer Wert: Rechtssteile Verteilung (A); Flachgipfeligkeit (kein ausgeprägtes Maximum, B);

n.b.: nicht bestimmt (Konzentrationen z. T. unter der Nachweisgrenze)

Unterstrichener Wert: Zugehörige Konzentrationsreihe signifikant nicht normalverteilt im Test nach DAVID et al., 1959 (zitiert in SACHS, 1974, S.254).

weiligen Spalte fielen. Testwerte, die die obere Schranke überschritten (zeigen meist Ausreißer an), waren immer mit positiven Wölbungskoeffizienten verbunden, während die untere Schranke unterschreitende Testwerte (Standardabweichung groß im Verhältnis zur Spannweite) immer gemeinsam mit negativen Wölbungskoeffizienten auftraten.

Zwischen den Momentenkoeffizienten der Schiefe und den Testwerten für die Normalverteilung wurde eine gleichgute Übereinstimmung nicht gefunden. Die größten Koeffizienten waren aber in der Regel mit signifikanten Abweichungen von der Normalverteilung verbunden (Tabelle 22a).

Insgesamt waren 25 % der Originalkonzentrationen der drei Stationen bei Bezug auf Frisch- und Fettgewicht der Leber nicht normalverteilt. Bei Verwendung der logarithmierten Daten stieg dieser Anteil auf 29 % an, d. h. daß die Konzentrationsverteilungen durch logarithmische Normalverteilungen nicht besser als durch einfache Normalverteilungen wiedergegeben werden.

Bei einer weiteren Analyse der Originaldaten stellte sich heraus, daß bei allen Konzentrationsverteilungen mit positiven Momentenkoeffizienten der Wölbung (Hochgipfeligkeit) und der Schiefe (Linkssteilheit) bei signifikanter Abweichung von der Normalverteilung der jeweils höchste Konzentrationswert als signifikanter Ausreißer ($P \leq 0.05$) identifiziert werden konnte (nach DIXON, s. Kap. 2.8). Bei rechtssteilen signifikanten Abweichungen von der Normalverteilung (α -HCH und Lindan bezogen auf Lipid bei Station 16) wurden jeweils die kleinsten Konzentrationen als signifikante Ausreißer identifiziert.

Nachdem die Ausreißer aus den Datensätzen entfernt worden waren, waren nur noch 6 von 60, bzw. 10 % der Konzentrationsverteilungen signifikant von der Normalverteilung unterscheidbar und zwar ausschließlich die mit einem negativen Momentenkoeffizienten der Wölbung. Es handelt sich dabei in der Regel um DDE oder DDD ohne ausgeprägte Schiefe und ohne Ausreißer.

Hauptsächliche Abweichungen von der Normalverteilung sind linkss-teile Verteilungsfunktionen mit Ausreißern im hohen Konzentrationsbereich. Bei weiteren statistischen Auswertungen zum Vergleich

von Konzentrationsverteilungen wurde deshalb der U-Test von Mann und Whitney verwendet, der verteilungsunabhängig und im Vergleich zum t-Test gegenüber Ausreißern unempfindlich ist.

Vergleich der Konzentrationswertestreuungen der drei Stationen

In Tabelle 23 sind die Variationskoeffizienten der Konzentrationswerte der Stationen 12, 16 und 40, Dezember 1984, zusammengestellt. Es fällt auf, daß durch die einzelnen Konzentrationsreihen weite Streubereiche abgedeckt werden (Tabellen A-1 bis A-3). Zwischen den Stationen wird ein großer Überlappungsbereich der entsprechenden Konzentrationsreihen beobachtet.

Die Variationskoeffizienten (V) der Fettgehalte liegen mit 31.2, 31.0 und 29.5 % bei den Stationen 12, 16 und 40 sehr dicht beieinander. Die Konzentrationswerte ergaben im allgemeinen größere Streuungen. Die Variationskoeffizienten der auf das Frischgewicht bezogenen Ergebnisse der Station 12 liegen im Bereich von 41.9 bis 59.7 %, eine Ausnahme bildet das DDT mit 83.7 %. Die Koeffizienten der auf das Fettgewicht bezogenen Ergebnisse liegen allgemein höher: 38.5 bis 79.1 % (Tabelle 23).

Tabelle 23:

Variationskoeffizienten (%) der Konzentrationsverteilungen der CKW in Lebern von Klieschen der Stationen 12, 16 und 40, Dezember 1984. Ergebnisse bezogen auf Frisch- und Fettgewicht der Leber.

Station	n	Bezug	Fett	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	CB101	CB153	CB138	CB180
12	24	Frisch	31.2	45.2	45.6	47.5	55.0	41.9	83.7	59.4	49.9	46.9	59.7
16	24	Frisch	31.0	28.0	36.8	30.4	34.5	31.3	97.3	24.9	30.7	29.0	36.2
40	25	Frisch	29.5	31.1	31.8	28.5	46.2	54.4	134.7	66.4	35.6	42.2	32.8
12	24	Fett	31.2	45.9	38.5	52.4	62.3	49.5	64.5	75.7	63.9	59.9	79.1
16	24	Fett	31.0	29.3	27.3	22.8	43.5	30.9	88.0	35.5	35.9	36.9	42.2
40	25	Fett	29.5	39.5	28.4	36.1	48.6	57.5	135.4	82.5	50.4	55.4	45.2

Spannweiten, Mediane und Mittelwerte s. Tabellen A-1 bis A-3 im Anhang 7.2.

Ähnliche Verhältnisse werden bei Station 40 vorgefunden, bei Frischgewichtsbezug 28.5 bis 66.4 % und bei Fettgewichtsbezug 28.4

bis 82.5 %. Mit 135 % liegt das DDT bei beiden Bezugsgrößen weit außerhalb des Bereichs. Geringere Streuungen wurden bei Station 16 gefunden, 24.9 bis 36.8 % bei Frischgewichts- und 22.8 bis 43.5 % bei Lipidbezug. Auch hier liegt das DDT mit 97.3, bzw. 88.0 % außerhalb des Bereichs (Tabelle 23).

In allen fünf Fällen, in denen das DDT mit den höchsten Variationskoeffizienten behaftet ist, wurde es bei der Verteilung der Koeffizienten als signifikanter Ausreißer ($P \leq 0.01$) identifiziert. Auch bei Berücksichtigung der Ausreißer der DDT-Konzentrationswerte von Station 40 ändert sich das Bild nicht. Der Variationskoeffizient der DDT-Frischgewichtswerte bleibt weiterhin Ausreißer und der der Fettgewichtswerte wird zum zweitgrößten Koeffizienten dieser Station.

3.1.4 Belastungsvergleich der Klieschen einzelner Stationen

Bei einem Vergleich der Mittelwerte und Mediane der CKW-Konzentrationen in den Klieschenlebern fällt auf, daß trotz der großen Streubreiten, Unterschiede zwischen den Stationen bestehen (Tabellen A-1 bis A-3). Zwischen den Stationen 16 und 40 (Abb. 10) sind diese Unterschiede nur gering, während auf der Station 12 immer die höchsten Konzentrationen gefunden wurden. Es wurde deshalb getestet, ob signifikante Unterschiede zwischen den Konzentrationen der chlororganischen Verbindungen in den Lebern der Klieschen der drei Stationen bestehen.

Aus den oben genannten Gründen wurde für den statistischen Vergleich der Konzentrationshöhen der U-Test nach Mann und Whitney verwendet. Der Vergleich der Stationen 12 mit 16 und 12 mit 40 zeigte, daß fast alle untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe in den Klieschenlebern der Station 12 - sowohl bei Frischgewichts- als auch bei Fettgewichtsbezug - signifikant höher konzentriert waren (Tabelle 24). Nur der Unterschied der DDT-Konzentrationen war aufgrund der großen Streubreite zwischen den Stationen 12 und 16 nicht signifikant.

Im Gegensatz dazu wurden zwischen Station 16 und 40 kaum Unterschiede beobachtet. Nur die Konzentrationen von Lindan, CB101 und CB138 sind bei Station 16 signifikant größer als bei Station 40 (Tabelle 24). Werden nur die frischgewichtsbezogenen Größen be-

trachtet, so erkennt man generell eine höhere PCB Belastung der Kliesen von Station 16, und auch HCB und DDD scheinen erhöht zu sein.

Tabelle 24:

Statistischer Vergleich der CKW-Konzentrationen der Stationen 12, 16 und 40, Dezember 1984, mit dem U-Test nach Mann und Whitney (s. Kap. 2.8). Signifikanzniveau $P \leq x$.

CKW	F r i s c h g e w i c h t			F e t t g e w i c h t		
	12/16	12/40	16/40	12/16	12/40	16/40
HCB	0.001	0.001	0.1	0.001	0.001	n.s.
α -HCH	0.001	0.001	n.s.	0.001	0.001	n.s.
Lindan	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005
p,p'-DDE	0.005	0.001	n.s.	0.05	0.05	n.s.
p,p'-DDD	0.005	0.001	0.1	0.01	0.01	n.s.
p,p'-DDT	0.05	n.s.	n.s.	0.01	n.s.	n.s.
CB 101	0.001	0.001	0.05	0.001	0.001	0.1
CB 153	0.001	0.001	0.1	0.005	0.001	n.s.
CB 138	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.05
CB 180	0.005	0.005	n.s.	0.01	0.05	n.s.

n.s.: nicht signifikant,

Originaldaten s. Tabellen A-1 bis A-3 im Anhang 7.2.

Auch in den Monaten Januar 1985 und Mai 1985 wurde eine erhöhte Kontamination der Fische von Station 12 (Januar: Station 45, Abb. 11; Mai: Station 30, Abb. 12) gegenüber Vergleichsstationen (42 und 29) festgestellt (Tabelle 25, Originaldaten s. Tabellen A-7, A-8, A-10, A-11). Erhöhte Konzentrationen in Kliesenlebern dieser Station - die im Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titan-dioxidproduktion liegt - wurden fett gedruckt, wenn bei Frisch- oder Fettgewichtsbezug ein signifikanter Unterschied ($P \leq 0.05$, U-Test) zu den Vergleichsstationen festgestellt wurde. Aufgrund der geringen Probenzahl (jeweils $n = 5$) und den damit geforderten hohen Konzentrationsunterschieden, um Abweichungen als signifikant erkennen zu können, wurden signifikante Unterschiede auf dem 10 % Niveau durch Unterstreichen gekennzeichnet.

Wie bei den Daten vom Dezember 1984 ist nur das DDT nicht signifikant unterscheidbar zwischen den Stationen. Zum Vergleich wurden in die Tabelle die entsprechenden Stationen vom Dezember 1984 (Poolproben) aufgenommen. Auch hier wurden generell geringere und

mit den Daten von Januar 1985 und Mai 1985 vergleichbare Konzentrationen gefunden.

Tabelle 25:

Vergleich der mittleren CKW-Konzentrationen in Lebern von Klieschen der Station im Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titan-dioxidproduktion (12/Dez.'84, 45/Jan.'85, 30/Mai'85) mit benachbarten Stationen. Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Fettgewicht der Leber.

CKW	Dezember 1984			Januar 1985		Mai 1985	
	St. 12	St. 21	St. 7	St. 45	St. 42	St. 30	St. 29
	54°19'N	54°37'N	54°10'N	54°19'N	54°37'N	54°19'N	54°10'N
	07°32'E	07°28'E	07°12'E	07°39'E	07°12'E	07°30'E	07°07'E
HCb	78	43	48	<u>82</u>	66	<u>66</u>	44
α -HCH	116	108	86	105	76	83	31
Lindan	168	180	129	<u>133</u>	119	118	55
ppDDE	256	238	172	<u>266</u>	248	338	166
ppDDD	168	130	138	<u>162</u>	133	206	110
ppDDT	52	7	19	104	87	133	53
Σ DDT	476	375	329	<u>532</u>	468	677	329
CB 101	262	115	105	158	121	<u>185</u>	110
CB 153	729	468	367	<u>611</u>	507	755	333
CB 138	648	432	314	554	445	616	305
CB 180	173	101	105	182	124	171	68
PCB-A60	5164	3333	2620	4487	3586	5139	2355

Signifikant höhere CKW-Konzentrationen ($P \leq 0.05$) als auf der Nachbarstation (Januar und Mai) sind durch Fettdruck gekennzeichnet, Unterstrichen: $P \leq 0.1$. Station 7 und 21 (Dezember): Poolproben.

Konzentrationsmuster

Zum weiteren Vergleich der qualitativen Belastung in den verschiedenen Regionen der Stationen 12, 16 und 40, Dezember 1984 (Abb. 10), wurden die prozentualen Anteile der einzelnen Chlorkohlenwasserstoffe bezogen auf die Summe aller gemessenen CKW bestimmt. Bei diesem Verfahren bleiben die Absolutwerte unberücksichtigt und es können besser regionale Unterschiede der relativen Anteile erkannt werden. Es wurden dazu bei jedem einzelnen Fisch die Konzentrationsverhältnisse berechnet und daraus pro Station die Mittelwerte gebildet. Diese Mittelwerte sind in Abbildung 8 dargestellt.

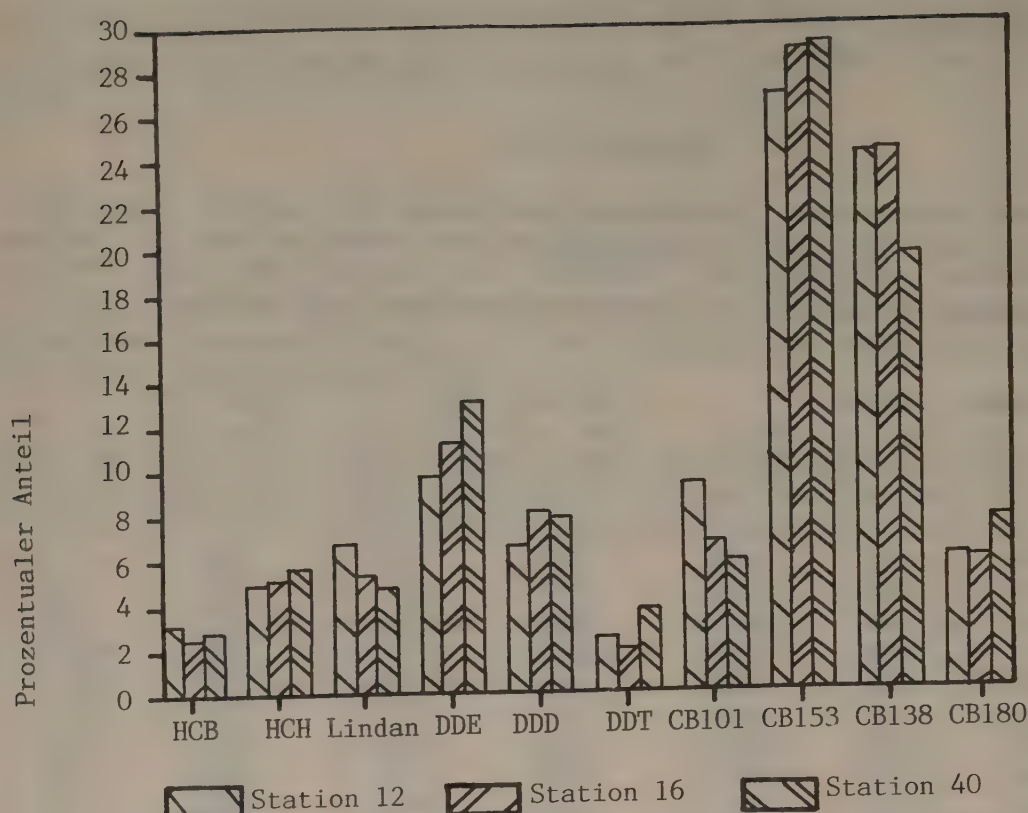


Abb. 8: Mittlere relative CKW-Konzentrationen (bezogen auf die Gesamtkonzentration) in Lebern von Klieschen der Stationen 12, 16 und 40, Dezember 1984.

Wie bei den absoluten Konzentrationen wurden mehr Unterschiede zwischen den Stationen 12 und 16 bzw. 12 und 40 als zwischen den Stationen 16 und 40 festgestellt. Regionale Gradienten, wie eine Änderung des Musters in nördlicher Richtung sind nur bei einigen CKW erkennbar. Besonders deutlich ist die relative Zunahme von DDE in nördlicher Richtung. Außerdem fallen die Abnahme von CB138 und die Zunahme von CB180 bei der nördlicher gelegenen Station 40 auf. Desweiteren wird eine Abnahme der Lindan- und CB101-Konzentrationen und eine Zunahme der CB153-Konzentration beobachtet. Bei den letzten drei Chlorkohlenwasserstoffen besteht allerdings kein signifikanter Unterschied zwischen den weit auseinanderliegenden Stationen 16 und 40.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß sich die im Verklappungsgebiet liegende Station 12, bzw. 45 und 30 sowohl in den höheren Konzentrationen der Kontaminanten in den Klieschenlebern, als auch

durch das Konzentrationsmuster von den Vergleichsstationen der Deutschen Bucht unterscheidet.

3.1.5 Vergleich der Belastung verschiedener Fischarten

Zum Vergleich mit den Klieschen wurden in Schollen und Flundern der Deutschen Bucht die Konzentrationsmuster der Stoffe HCB, α -HCH und Lindan berechnet, da bei diesen Kontaminanten nur wenig Unterschiede zwischen den Klieschen der drei Stationen in der Deutschen Bucht bestanden. Die absoluten Werte der in den Flunder- und Schollenlebern gemessenen Konzentrationen sind in den Tabellen A-4 und A-5 im Anhang angegeben. Da häufig große Differenzen zwischen Medianen und Mittelwerten bestehen (linkssteile Verteilungen), wurden für den Vergleich der Absolutwerte die auf Aufreißer unempfindlicheren Mediane in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß bei Bezug der Ergebnisse auf das Frischgewicht die Mediankonzentrationen der Flundern- und Schollenlebern bei geringeren Fettgehalten gegenüber den Klieschenlebern kleiner sind. Bei Bezug auf den Fettgehalt werden ebenfalls z. T. erhebliche Differenzen zu den Klieschen gefunden. Während insbesondere bei den Schollen die Lindan-Konzentrationen sehr hoch sind, haben Flundern hohe HCB- und PCB-Gehalte im Vergleich zur Kliesche.

Die Konzentrationsverhältnisse der Stoffe HCB, α -HCH und Lindan in den Lebern von Flundern, Schollen und Klieschen sind entsprechend der oben angeführten Mittelwertsberechnung in der Abbildung 9 dargestellt. Während sich die Konzentrationsmuster bei den Klieschen der Stationen 12 und 16 ziemlich ähneln, überwiegt bei den Schollen das Lindan mit 58.5 % gegenüber α -HCH und HCB. Bei den Flundern aus der inneren Deutschen Bucht vor der Elbemündung hat dagegen das HCB mit 52.1 % den höchsten Anteil.

Zur weiteren Absicherung dieser Ergebnisse wurde untersucht, ob die Konzentrationsunterschiede von HCB, α -HCH und Lindan innerhalb der Arten signifikant sind (U-Test). Die HCB-Konzentration ist bei den Klieschen signifikant geringer als die α -HCH- und Lindan-Konzentration ($P \leq 0.005$), während α -HCH nur auf Station 12 in signifikant geringerer Konzentration ($P \leq 0.05$) als Lindan gefun-

den wurde (Tabelle A-12).

In den Schollenlebern konnte kein signifikanter Unterschied zwischen HCB und α -HCH gefunden werden, während beide signifikant geringer als Lindan ($P \leq 0.001$) angereichert wurden. Bei den Flundern aus dem küstennäher gelegenen Gebiet vor der Elbemündung bestand dagegen kein Unterschied zwischen der α -HCH- und Lindankonzentration. Hier war das HCB gegenüber diesen beiden Kontaminanten signifikant angereichert ($P \leq 0.05$).

Tabelle 26:

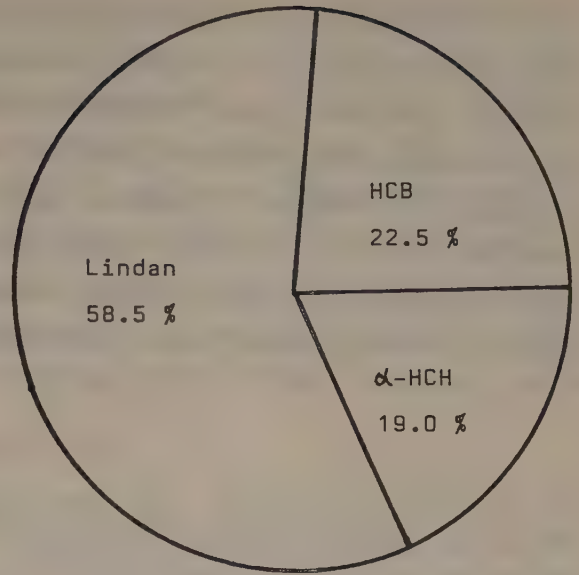
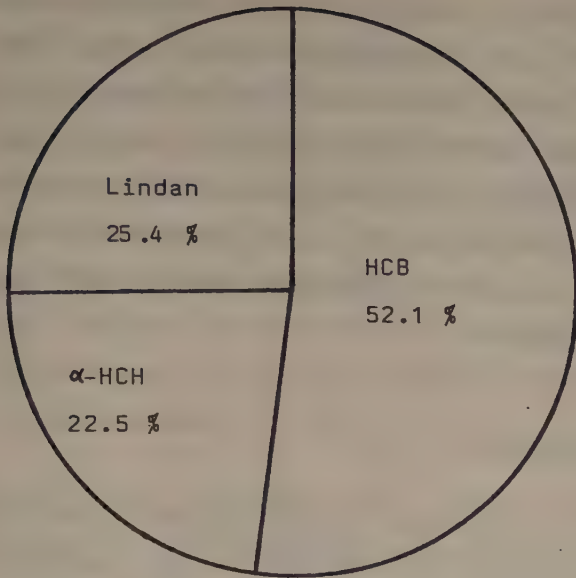
Vergleich der Median-Konzentrationen der CKW in Lebern von Kliesen (*Limanda limanda*), Schollen (*Pleuronectes platessa*) und Flundern (*Platichthys flesus*) aus der Deutschen Bucht. Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Frisch- und Fettgewicht der Leber.

Parameter	Flunder	Scholle	Kliesche	Kliesche
Anzahl	25	23	24	24
Fanggebiet	IDB	DB	DB	DB
Fangdatum	07/86	06/86	12/84	12/84
Fettgehalt	7.17	5.34	22.88	23.21
HCB (Frisch)	15	4	18	8
(Fett)	271	72	66	34
α -HCH (Frisch)	6	4	27	15
(Fett)	165	67	107	65
Lindan (Frisch)	6	13	38	16
(Fett)	138	347	162	71
PCB-A60 (Frisch)	630	343	943	594
(Fett)	12414	6388	4039	2718

IDB : Innere Deutsche Bucht (vor der Elbemündung)

DB : Deutsche Bucht (nördlich Helgoland)

Zur Untersuchung der Ursachen dieser Unterschiede, ob z. B. einzelne Schollen aus Gebieten mit erhöhter Lindan-Konzentration oder Flundern aus Regionen erhöhter HCB-Konzentration zugewandert sind, wurden die Korrelationen zwischen den Kontaminanten HCB, α -HCH und Lindan berechnet (Tabelle A-12).



C: Kliesche (Station 12)

D: Kliesche (Station 16)

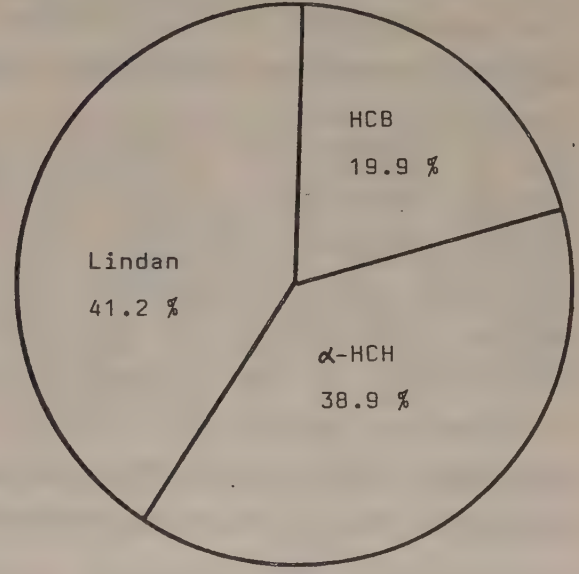
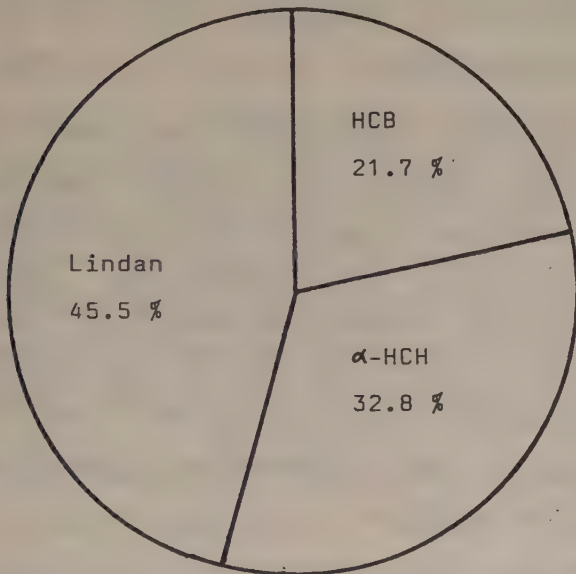


Abb. 9: Mittlere Konzentrationsverhältnisse von HCB, α -HCH und Lindan in den Lebern von Flundern (A), Schollen (B) und Klieschen (C: Station 12, D: Station 16; Dez.'84).

Bei Klieschen und Schollen bestehen in allen Fällen signifikante Korrelationen ($P \leq 0.01$) zwischen den Konzentrationen der drei Stoffe. Nur bei den Flundern sind die Korrelationen zwischen HCB und den beiden anderen Stoffen nicht signifikant, d. h. daß wahrscheinlich einige Flundern aus Gebieten mit erhöhter HCB-Konzentration, wie z. B. der Elbe zugewandert sind. Die hohen PCB-Konzentrationen in den Flunderlebern waren im übrigen mit α -HCH und Lindan, nicht jedoch mit HCB korreliert.

3.1.6 Diskussion

Bei der Untersuchung von Klieschen in dieser Arbeit wurde eine Abnahme des Leberfettgehaltes im Verlaufe des Winters von Dezember 1984 bis Mai 1985 beobachtet. Mit diesen Unterschieden im Lipidanteil waren Änderungen der CKW-Konzentrationen verbunden. Bei Frischgewichtsbezug wurden in vielen Fällen signifikante Konzentrationsabnahmen mit sinkendem Fettgehalt gefunden und bei Lipidbezug waren es oft Konzentrationszunahmen.

Für den ersten Fall sind in der Literatur zahlreiche Beispiele zu finden (Tabelle 4). Beispiele für den zweiten Fall werden weniger häufig angegeben. WEIGELT (1984) fand eine Zunahme der PCB-Konzentrationen mit steigendem Leberfettgehalt des Kabeljaus (*Gadus morhua*). Bei Bezug auf das extrahierbare organische Material (EOM) beobachtete er den entgegengesetzten Effekt. Im Falle von Penta-chlorbenzol konnte er zwar die Konzentrationszunahme mit dem Lipidgehalt reproduzieren, registrierte bei EOM-Bezug allerdings konstante Werte bei sich änderndem Fettgehalt.

Auch ERNST und Mitarbeiter (1986) fanden in den Lebern von Kabeljau (*Gadus morhua*), Flunder (*Platichthys flesus*) und Scholle (*Pleuronectes platessa*) in Monaten mit niedrigen Fettgehalten oft höhere CKW-Konzentrationen (bei Lipidbezug) als in Vergleichsmonaten. Konzentration und Fettgehalt sind nicht immer linear miteinander korreliert (Tabelle 21), wie auch WEIGELT (1984) bei den PCB fand. Faktoren, die beim Mechanismus der Anreicherung im Fettgewebe eine Rolle spielen können, sind die Wasserlöslichkeit, der n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, die Akkumulations- und Eliminierungsraten, Besonderheiten des Metabolismus und Einflüsse durch die Nahrungsaufnahme.

Die Korrelationen zwischen den CKW-Konzentrationen und anderen Parametern als dem Fettgehalt, wie Fischlänge, Gewicht, Alter usw. sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. ANDERSON & FENDERSON (1970) fanden eine Zunahme der Konzentrationen von DDD und DDE mit dem Alter bei Lachsen (*Salmo salar*), die in Aquakultur gehalten wurden. Die Dieldrin-Konzentration war dagegen ausschließlich vom Fettgehalt abhängig und DDT zeigte ein uneinheitliches Verhalten. Einen hochsignifikanten Zusammenhang zwischen Alter und PCB-Konzentration in der Forellenart "Cayuga Lake Trout" fanden BACHE und Mitarbeiter (1972).

ERNST und Mitarbeiter (1976) erhielten bei Fettgehaltsbezug die höchsten CKW-Konzentrationen im lipidarmen Muskelgewebe von Fischen. Nicht bei allen untersuchten Arten konnten sie eine Zunahme der CKW-Belastung mit steigendem Fischgewicht nachweisen. Im Tintenfisch (*Loligo forbesi*) fanden sie sogar einen Konzentrationsrückgang der PCB und Σ DDT mit zunehmender Tiergröße.

EDER et al. (1976) fanden abnehmende CKW-Konzentrationen im Lipidgewebe mit zunehmendem Körpergewicht des Plattfisches *Glyptocephalus cynoglossus* und des Polychaeten *Laetmonice filicornis* im Skagerrak. SCHAEFER et al. (1976) fanden schließlich bei Kabeljau (*Gadus morhua*) und Kliesche (*Limanda limanda*) aus der zentralen Nordsee eine Zunahme der Kontamination mit PCB und Σ DDT bei steigendem Körpergewicht. Bei Hering (*Clupea harengus*) und Seemaus (*Aphrodite aculeata*) verhielt es sich umgekehrt.

PERTTILÄ et al. (1982) erklären die Variationen der CKW-Konzentrationen im baltischen Hering (*Clupea harengus*) durch den kombinierten Effekt von Alter und Fettgehalt. Außerdem sind sie der Meinung, daß die zunehmenden Schadstoffkonzentrationen mit dem Alter durch eine Änderung der Zusammensetzung der Nahrungsorganismen von Zooplankton zu größeren Crustaceen und kleinen Fischen hervorgerufen wird.

Aus dieser Auswahl von teils sich widersprechenden Ergebnissen wird deutlich, daß die Kontamination der Organismen uneinheitlich mit dem Alter bzw. der Größe korreliert ist. Dies kann ein Anhaltspunkt dafür sein, daß nicht das Alter die eigentlich steuernde Einflußgröße der Anreicherung ist sondern, daß, wie PERTTILÄ und Mitarbeiter (1982) vermuten, beispielsweise die Änderung der

Ernährungsgewohnheiten zu unterschiedlich starken Anreicherungen in verschiedenen Altersklassen führen kann. Mit dieser Annahme können sowohl höhere als auch niedrigere Konzentrationen bei höherem Alter einleuchtend erklärt werden. Die kaum ausgeprägte Längenabhängigkeit der CKW-Konzentrationen bei Klieschen (*Limanda limanda*), Flundern (*Platichthys flesus*) und Schollen (*Pleuronectes platessa*), die während dieser Arbeit beobachtet wurde, steht sicherlich auch mit dem nur begrenzten Längenbereich der verwendeten Fische (20 - 25 cm bei den Klieschen) in Zusammenhang.

BRAUN & GOSSLING (1983) analysierten die CKW-Belastung verschiedener Süßwasser-Fischarten aus süddeutschen Gewässern, wie Main, Donau, Isar, Inn usw. Ihre Ergebnisse - linkssteile Verteilungen, die sich in der Regel durch Normalverteilungen anpassen ließen - sind in Übereinstimmung mit den während dieser Arbeit gefundenen Verteilungen (Tabelle 22, Abb. 7).

Auch KÖHLER et al. (1986) ermittelten bei der Belastung von Flundern (*Platichthys flesus*) aus der Elbe linkssteile Konzentrationsverteilungen von HCB, PCB und Quecksilber.

Obwohl die Anwendung von DDT seit ca. 15 Jahren in der BRD verboten ist, und es relativ leicht zu DDE bzw. DDD metabolisiert wird, werden erstaunlicherweise immer noch verhältnismäßig hohe Konzentrationen an DDT in Meeresorganismen gemessen. JOHNSON et al. (1988) untersuchten die DDT-Kontaminationen in Fischen, Wasser und Sedimenten des Yakima-Flusses und seiner Nebenflüsse (Washington). Die Zuflüsse des Yakima wurden dabei als ständige Quellen der DDT-Zufuhr identifiziert, obwohl in dem Gebiet nachweislich seit 15 Jahren kein DDT angewendet wurde. Die Konzentrationen des DDTs waren in diese Zuflüssen sogar noch höher als die des Hauptmetaboliten DDE. Die Autoren führen diesen Befund auf einen außerordentlich langsamen DDT-Abbau in den Böden rings um das Flußsystem zurück. Ähnliches kann auch für die Zuflüsse der Nordsee gelten.

Die DDT-Konzentrationen sind in den Fischen größeren individuellen Schwankungen als die anderen Schadstoffe unterlegen. Entsprechende Ergebnisse wurden auch von SCHNEIDER & OSTERROHT (1976/77) bei der Untersuchung von Ostseedorschen (*Gadus morhua*) und von ANDERSON & FENDERSON (1970) bei Lachsen (*Salmo salar*) gefunden. Letztere stellten beim DDT im Gegensatz zu allen anderen untersuchten

Schadstoffen eine Verminderung der Konzentration mit zunehmendem Alter fest. DDT scheint also anderen Akkumulationsmechanismen als die restlichen CKW zu unterliegen.

Im Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titandioxidproduktion wurden während dreier Monate erhöhte CKW-Konzentrationen im Vergleich zu in der Nähe liegenden Referenzstationen gefunden. Mit der Verklappung werden allerdings keine CKW in das Gebiet eingeleitet, auch sollten dort keine hydrographischen oder sedimentologischen Besonderheiten vorliegen, die eine erhöhte Belastung erwarten ließen.

Mit der Einbringung der Abwässer aus der Titandioxidproduktion gelangen täglich mehrere Tonnen Eisen in Form von Eisensulfat in die Nordsee. Durch die Reaktion mit dem Meerwasser fällt das Eisen zusammen mit Titan, Mangan, Chrom und Aluminium als Oxidhydrat aus und sinkt innerhalb von Stunden bis zu einem Tag partikulär zu Boden (WEICHART, 1975). An diese Partikel können sich organische Wasserinhaltsstoffe und CKW anlagern und mit zu Boden gerissen werden, ähnlich wie wasserlösliche Schadstoffe mit dem Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen werden.

Starke Anreicherungen der CKW an Schwebstoffen gegenüber dem umliegenden Wasser wurden mehrfach unabhängig von verschiedenen Autoren beschrieben (z. B. DELBEKE & JOIRIS, 1987; Tabelle 4). Am Boden angelangt gehen die adsorbierten CKW in den Stoffwechsel der Benthosorganismen über. Von den Bodenfischen werden sie direkt oder über die Nahrung aufgenommen, wie schon mehrfach experimentell gezeigt wurde (COURTNEY & LANGSTON, 1980; McLEESE et al., 1980; RUBINSTEIN et al., 1984; LARSSON, 1986). Auch in situ konnte die Aufnahme von PCB und DDT in Fischen aus hoch belasteten Sedimenten nachgewiesen werden (YOUNG et al., 1977). NEFF (1984) fand nur sehr geringe Bioakkumulationsfaktoren in Organismen gegenüber den Sedimenten mit einer Größenordnung von 0.1 bis 20. Trotzdem ist NEFF der Meinung, daß die Sedimente wegen ihrer hohen Belastung eine bedeutende Kontaminationsquelle für Süßwasser- und Meerestiere darstellen. SPIGARELLI und Mitarbeiter (1983) fanden, daß die in Forellen (*Salmo trutta*) direkt aus dem Wasser aufgenommene PCB-Menge nur etwa 10 % der Gesamtaufnahme entsprach. Partikulär adsorbierte CKW werden im Wasser außerdem sehr schnell von Mikroalgen aufgenommen (HARDING & PHILLIPS, 1978) und gelangen da-

mit auch auf diesem Weg in das Nahrungsnetz.

Diese Ergebnisse deuten alle darauf hin, daß die Akkumulation der CKW in Fischen nicht allein eine Frage der Gleichgewichtseinstellung mit dem umliegenden Wasser ist, sondern auch Anreicherung im Nahrungsnetz und die Aufnahme aus Schwebstoffen und Sedimenten eine Rolle spielen. Es wäre also denkbar, daß die Verbringung der Abfälle aus der Titandioxidproduktion eine erhöhte Belastung der Meeresorganismen mit CKW nach sich zieht.

Bei einem Vergleich der Belastung verschiedener Fischarten aus der Deutschen Bucht wurde während dieser Arbeit festgestellt, daß Flundern (*Platichthys flesus*) gegenüber Kliesen (*Limanda limanda*) und Schollen (*Pleuronectes platessa*) erhöht mit HCB belastet waren. Die höchsten Anteile des Lindans wurden demgegenüber in den Schollen nachgewiesen. Unterschiede der Anreicherungen von Tetra- und Oktachlorbiphenylen in diesen drei Arten wurden von WEIGELT (1984) gefunden. Dabei nahm die relative Akkumulation der Tetrachlorbiphenyle in der Reihenfolge Scholle, Flunder, Kliesche ab, während Kliesen und Schollen relativ mehr Oktachlorbiphenyle als Flundern anreicherten. Diese Unterschiede waren gegenüber dem abweichenden Akkumulationsverhalten zusätzlich untersuchter Benthosorganismen nur gering, und es wurde ihnen keine tierphysiologische Bedeutung zugemessen. Bei dem Vergleich der mittleren Lindananreicherung sämtlicher Kliesen aus der Deutschen Bucht (Dezember 1984, Kapitel 3.2) mit der der Schollen verringert sich der Unterschied zwischen beiden Arten und muß deshalb nicht artspezifisch sein.

Der hohe mittlere Anteil des HCBs in den Flundern läßt sich sehr gut auf einzelne Individuen mit stark erhöhten HCB-Konzentrationen zurückführen. Diese Flundern werden wahrscheinlich aus der hoch mit HCB belasteten Elbe zugewandert sein. Erhärtet wird diese Vermutung durch Daten von LUCKAS & HARMS (1987), die in Flundern des Elbe-Ästuars 50-fach erhöhte HCB-Konzentrationen gegenüber solchen aus der Deutschen Bucht fanden, während die α -HCH- und Lindan-Konzentrationen "nur" ca. 10-fach im Ästuarbereich erhöht waren. Dies erklärt, warum nicht auch die Kontamination mit α -HCH und Lindan in den entsprechenden Individuen stark erhöht war.

Ähnliche Beobachtungen wie in dieser Arbeit machten KÖHLER et al.

(1986), die Flundern von verschiedenen Stationen der Elbe auf ihren Gehalt an Organochlorverbindungen untersuchten. Sie fanden in den Sommermonaten an einer Station in der Nähe des Ästuarbereiches eine Mischung der für dieses Gebiet typischen HCB-Konzentrationen mit solchen (erhöhten Konzentrationen), die normalerweise an der weiter flußaufwärts gelegenen Station gefunden wurden. Sie führen dies ebenfalls auf eine stromabwärts gerichtete Zuwanderung der Flundern in dieses Gebiet zurück.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß Flundern als Indikatororganismen für die regionalspezifische Belastung mit chlorierten organischen Kohlenwasserstoffen wegen ihres Wanderverhaltens nur begrenzt geeignet sind, während insbesondere Klieschen aufgrund der erzielten Ergebnisse für die Beurteilung der Belastung bestimmter Gebiete der Nordsee geeigneter zu sein scheinen.

3.2 Regionale Verteilung der CKW in Klieschen der Nordsee

3.2.1 Verteilung der Leberfettgehalte

Die Positionen aller Stationen der Nordseereise vom 12. - 21. Dezember 1984, 3. - 12. Januar 1985, 13. - 22. Mai 1985 und 3. - 18. Januar 1986, von denen Klieschen für die Schadstoffanalytik verwendet wurden, sind in den Tabellen A-13 bis A-16 zusammengefaßt. Die Tabellen enthalten außerdem die Individuenzahl, die mittlere Länge und den Längenbereich der pro Station verwendeten Klieschen. Des weiteren sind die mittleren Leberfettgehalte angegeben. Die regionalen Verteilungen dieser Fettgehalte in der Deutschen Bucht (Dezember 1984) und in der südlichen und zentralen Nordsee (Januar und Mai 1985, Januar 1986) sind zusammen mit den entsprechenden Stationsnummern der jeweiligen Reise in den Abbildungen 10 bis 13 dargestellt.

Im Dezember 1984 betrug der durchschnittliche Fettgehalt in den Klieschenlebern aller Stationen 21.8 % (Median 21.9 %) mit einer Spannweite von 12.7 bis 30.6 %. Die meisten Stationen mit einem Leberfettgehalt von weniger als 20 % wurden in Küstennähe gefunden. Außer dieser Ungleichheit ist keine Häufung hoher oder niedriger Fettgehalte in einer abgegrenzten Region der Deutschen Bucht erkennbar (Abb. 10). Die regionale Verteilung der Schadstoffkonzentrationen sollte deshalb nur gering vom Fettgehalt beeinflusst sein.

Bei dem Vergleich der mittleren Fettgehalte in den Monaten Januar 1985, Mai 1985 und Januar 1986 ist ein Jahresgang erkennbar. Im Mai wurden die geringsten Fettgehalte gefunden:

Monat	Mittelwert	Median	Spannweite
Januar 1985	16.6 %	16.3 %	8.7 % - 26.0 %
Mai 1985	3.7 %	3.2 %	1.4 % - 8.6 %
Januar 1986	19.1 %	17.3 %	14.2 % - 26.3 %

Auch regional wurde im Januar 1985 eine ungleichmäßige Verteilung der Fettgehalte im Untersuchungsgebiet gefunden (Abb. 11):

Stationen	Mittel (%)	Median (%)	Spannweite (%)	Gebiet
18 - 35	19.1	20.5	14.6 - 26.0	brit. Küste
8 - 17	12.6	13.3	8.7 - 16.3	küstenferne St.
1-6, 36-45	16.6	17.5	12.1 - 20.8	Deutsche Bucht

Während auf den Stationen vor der britischen Küste die höchsten Fettgehalte auftraten, waren sie auf den küstenfern gelegenen Stationen am niedrigsten.

In der Deutschen Bucht ist der mittlere Fettgehalt wieder höher als auf den küstenfernen Stationen, im Vergleich zu den Ergebnissen vom Dezember 1984 aber niedriger.

Im Mai 1985 ist die Verteilung der Fettgehalte im Untersuchungsgebiet eine andere als im Januar 1985. Die Hälfte der Fettkonzentrationen von mehr als 3 % wurde auf den küstenfernen Stationen gefunden (Abb. 12). Der größte Wert (8.58 %) liegt auf der Station 13 im Gebiet der Doggerbank, in dem im Januar die niedrigsten Fettgehalte registriert wurden. Zwischen verschiedenen Regionen des Untersuchungsgebiets konnten keine signifikanten Unterschiede der Fettkonzentrationen in den Lebern ermittelt werden (s.u.).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen vom Januar 1985 wurden im Januar 1986 sämtliche Fettkonzentrationen, die größer als 20 % waren, auf küstenfernen Stationen der Deutschen Bucht und der Doggerbank gefunden (Abb. 13). Demgegenüber entspricht die durchschnittliche Größe des Fettgehalts wieder den Ergebnissen vom gleichen Monat des Vorjahres.

3.2.2 Verteilung der absoluten Konzentrationen

Die Konzentrationswerte der in den Tabellen A-17 bis A-20 zusammengefaßten Analysenergebnisse sind in den Abbildungen 14 bis 17 regional aufgelöst dargestellt. Die PCB sind darin als auf das Clophen A60 bezogene Einzelwerte dargestellt.

Zur besseren Kenntlichmachung von regionalen Konzentrationsunterschieden wurden jeweils die auf das Fettgewicht bezogenen Daten der Größe nach sortiert und die Konzentrationsreihen von Dezember 1984 und Januar 1985 in Viertel unterteilt. Stationen, die in das Viertel mit den niedrigsten Konzentrationen fielen, wurden mit ei-

Abb. 10 bis 13: Fischerei-Stationen der 138. Reise, 12.-21. Dez. '84 Deutsche Bucht (Abb. 10); der 139. Reise, 3.-12. Jan. '85 (Abb. 11); der 141. Reise, 13.-22. Mai '85 (Abb. 12) und der 146. Reise, 3.-18. Jan. '86 (Abb. 13), alle südliche und zentrale Nordsee, des FFS Anton Dohrn. Die Durchmesser der Punkte geben den mittleren Fettgehalt der Lebern der Klieschen (*Limanda limanda*) von der jeweiligen Station an. Koordinaten s. Tabellen A-13 bis A-16.

Abb. 10

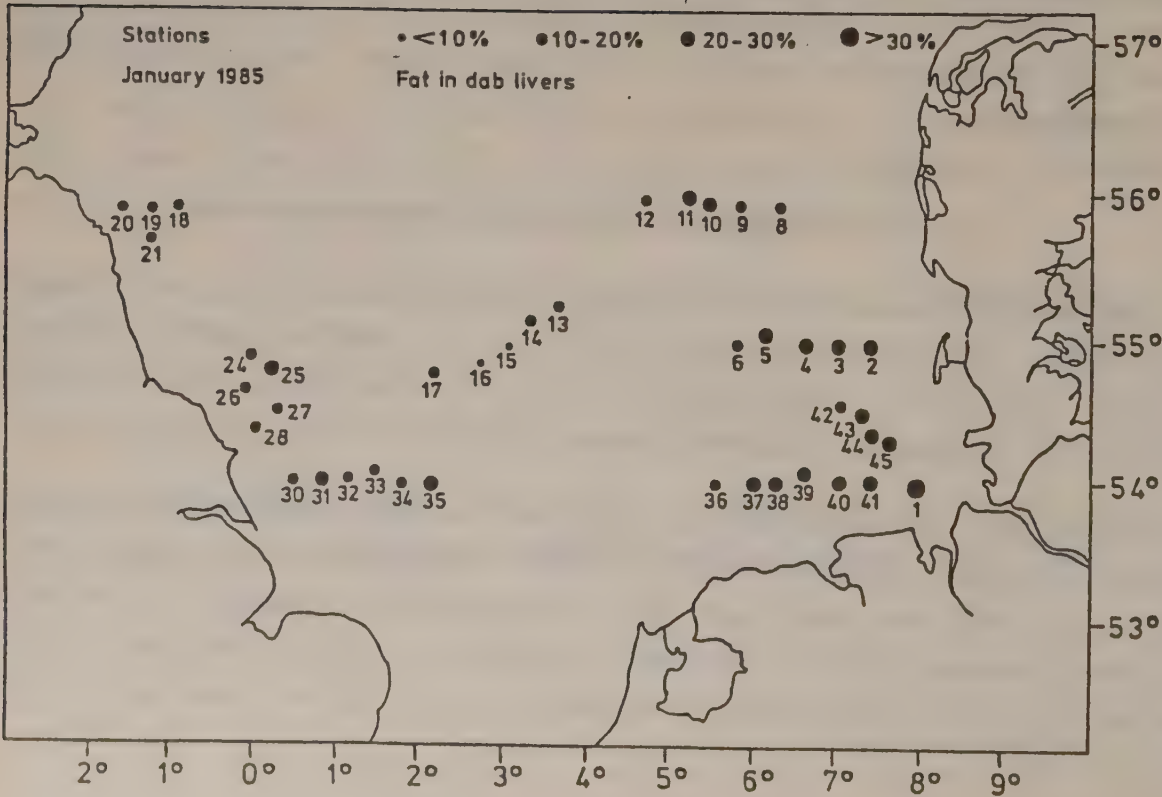
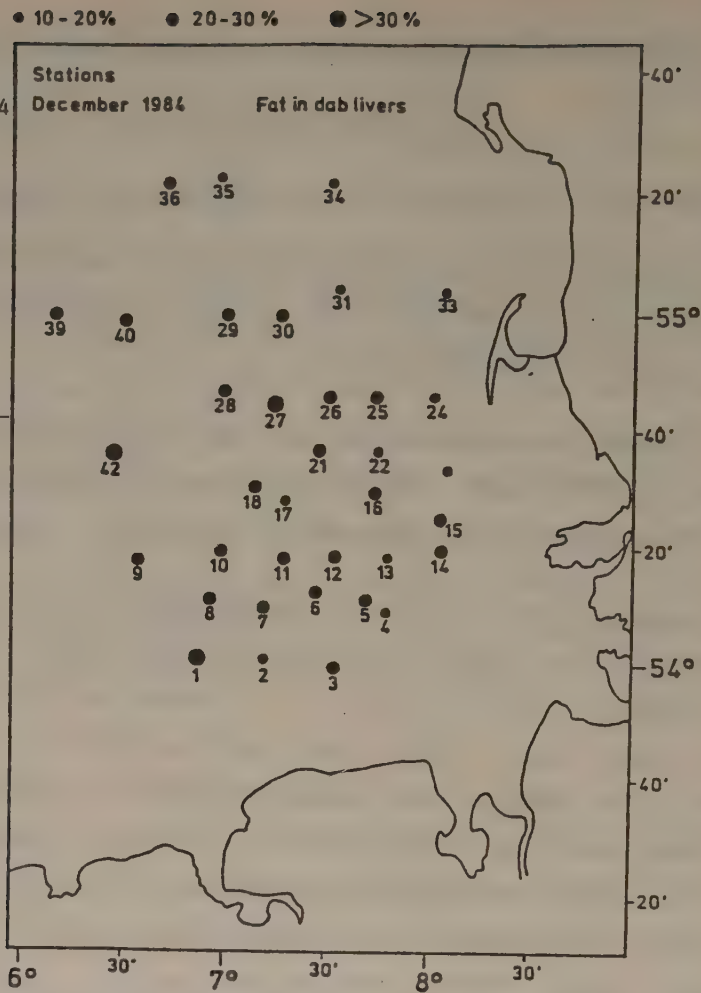


Abb. 11

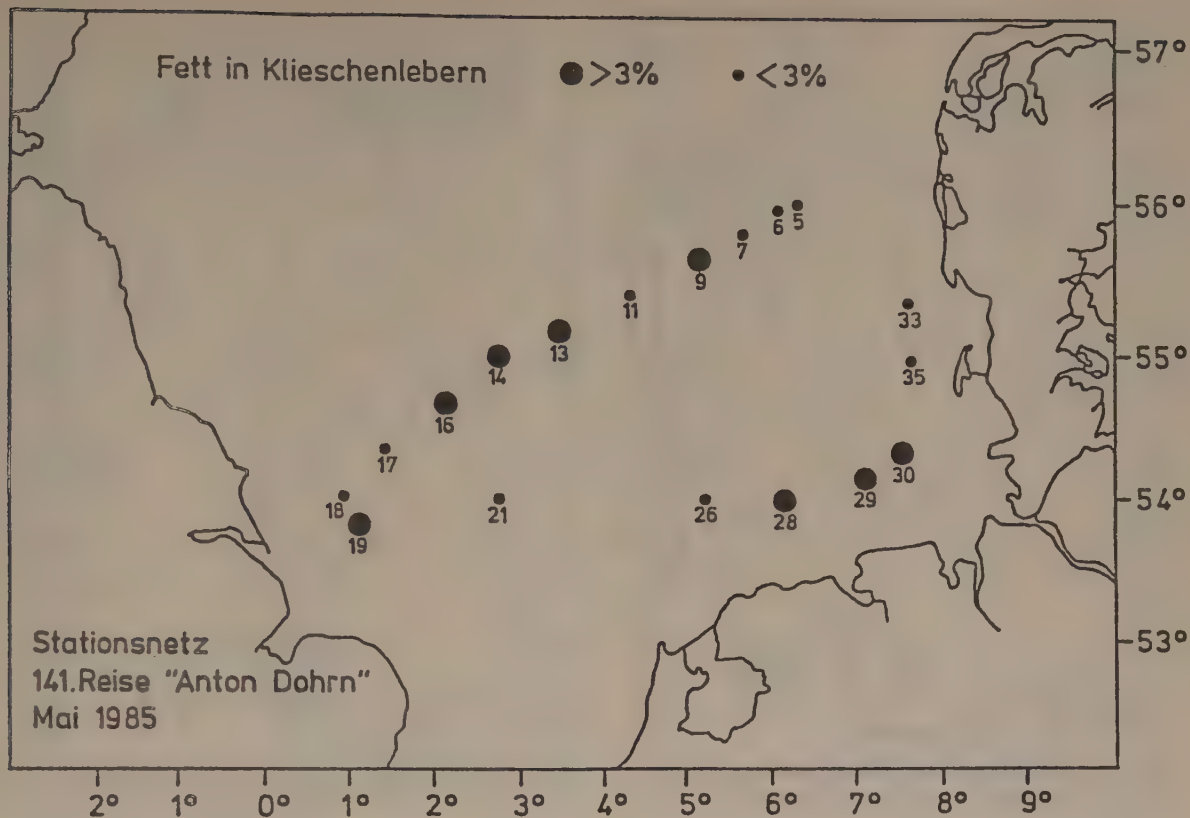


Abb. 12

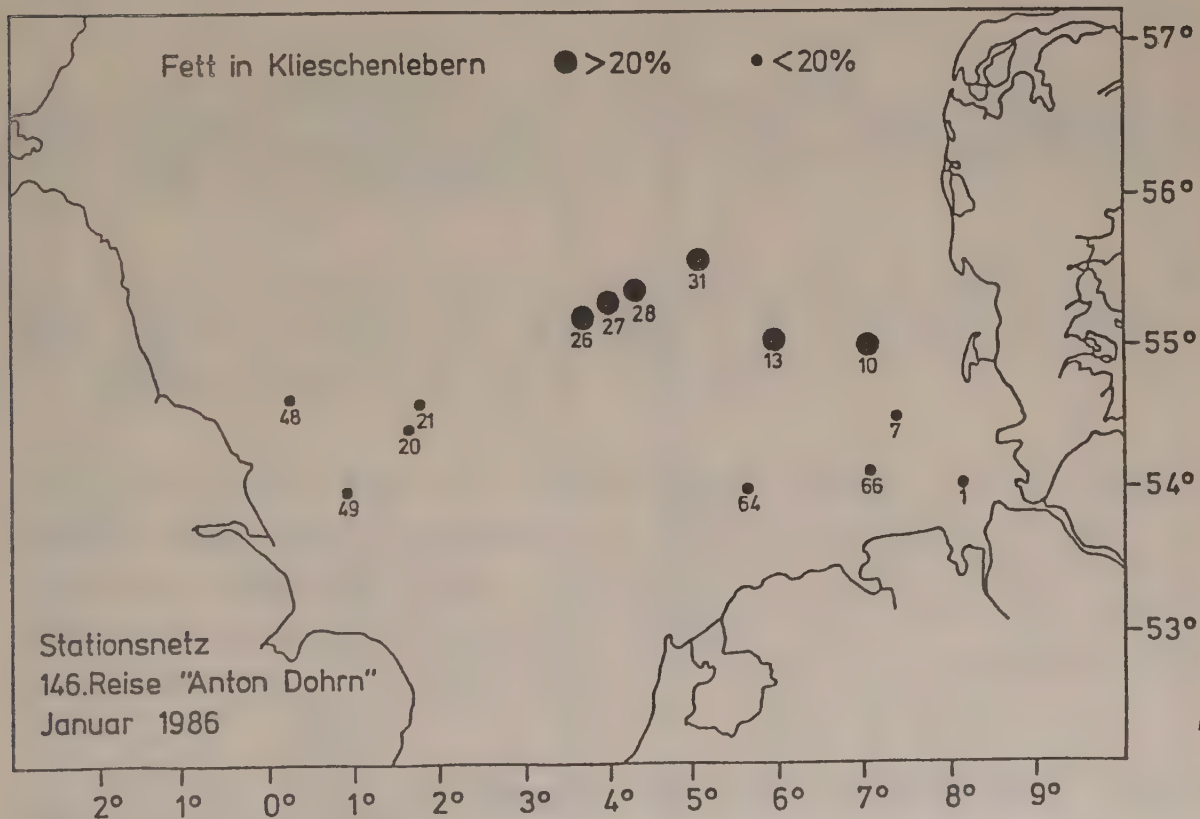


Abb. 13

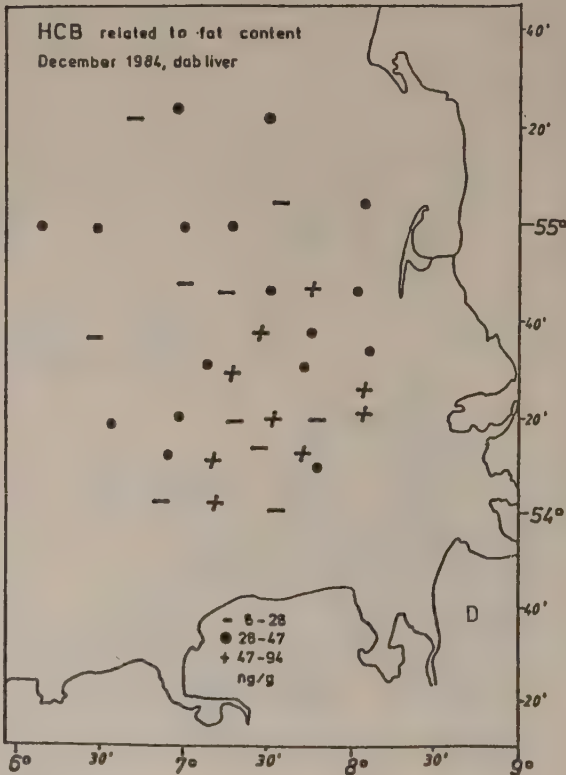
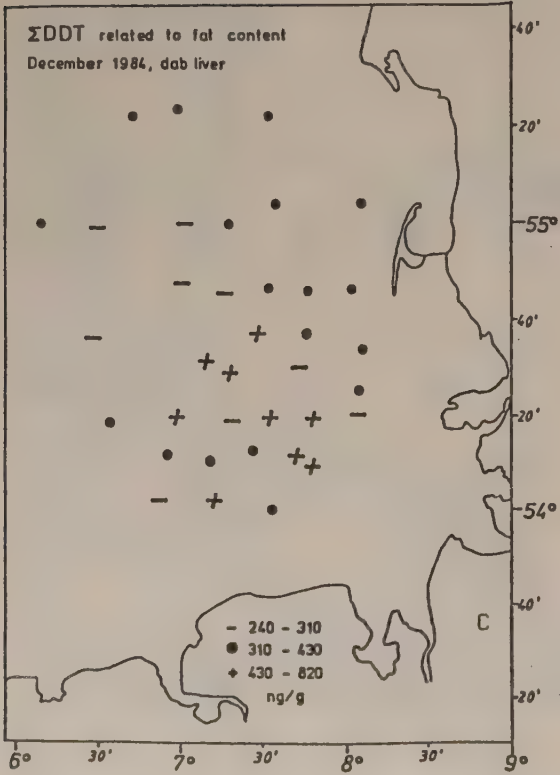
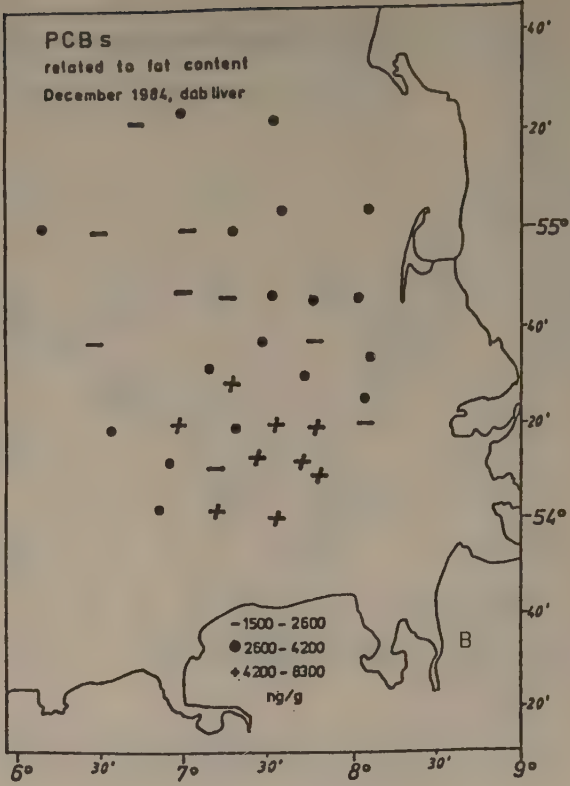
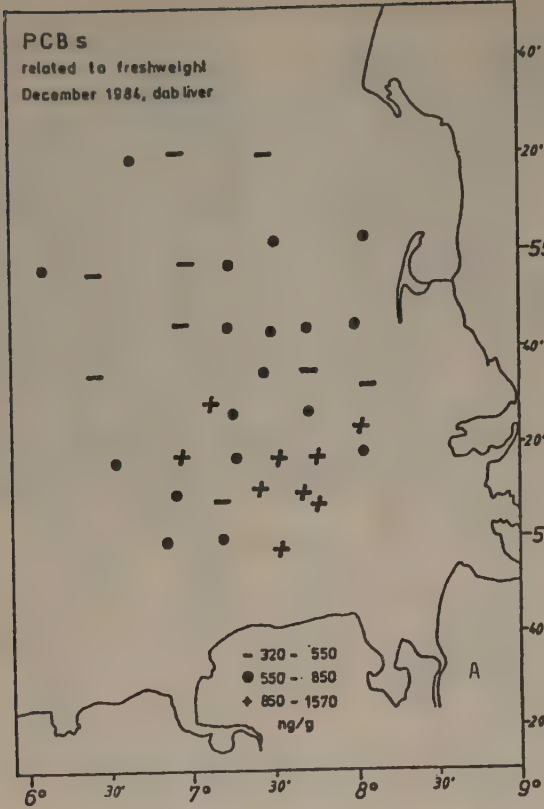


Abb. 14

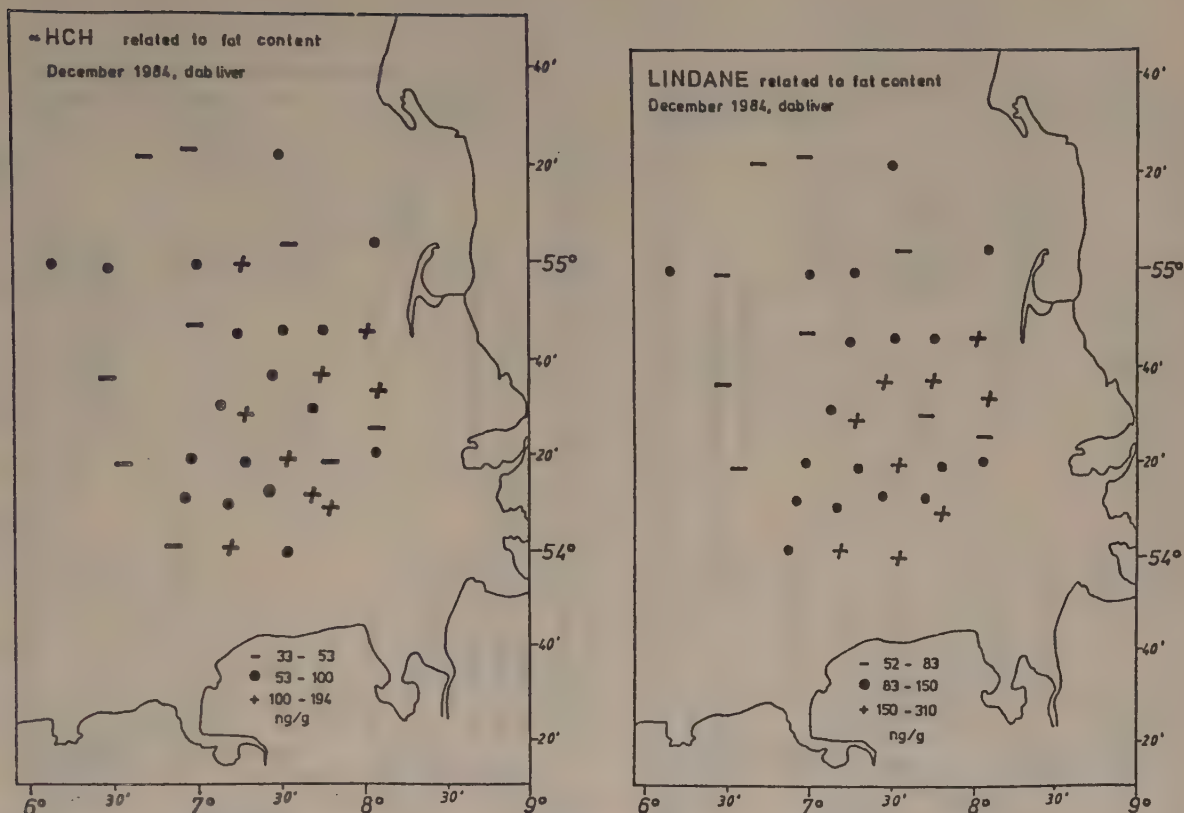


Abb. 14A-F: Geographische Verteilungen der CKW in Lebern von Klieschen (*Limanda limanda*) aus der Deutschen Bucht, Dezember 1984. Die Konzentrationsbereiche in den Gruppen sind durch die Lage der Quartile Q_1 und Q_3 festgelegt.

Abb. 15A-H: Geographische Verteilung der CKW in Lebern von Klieschen (*Limanda limanda*) aus der südliche und zentrale Nordsee, Januar 1985. Die Konzentrationsbereiche in den Gruppen sind durch die Lage der Quartile Q_1 und Q_3 festgelegt.

nem Minuszeichen markiert. Entsprechend wurden die Stationen mit den höchsten Konzentrationen in den Klieschenlebern mit einem Pluszeichen gekennzeichnet. Aufgrund der geringeren Stationszahlen wurden die Konzentrationsreihen von Mai 1985 und Januar 1986 lediglich halbiert und entsprechend mit Plus- und Minuszeichen versehen.

Abbildung 14a zeigt die PCB-Verteilung im Dezember 1984 in dieser Darstellungsweise. Es ist daraus ersichtlich, daß die Klieschen der inneren Deutschen Bucht am höchsten mit PCB belastet sind. Die geringsten PCB-Konzentrationen werden dagegen im nordwestlichen Teil des Untersuchungsgebietes gefunden. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich, wenn die auf das Frischgewicht bezogenen Daten der

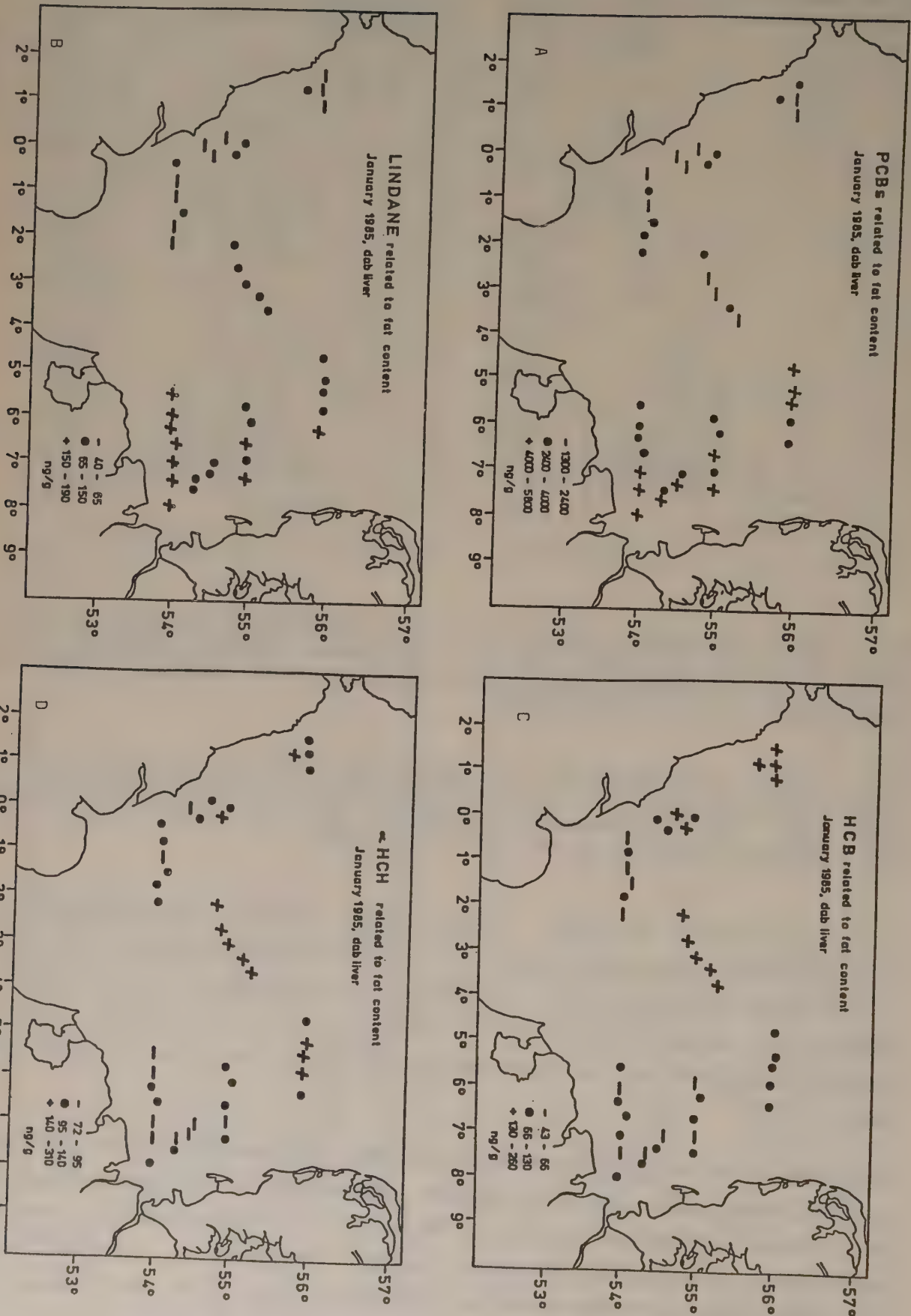


Abb. 15

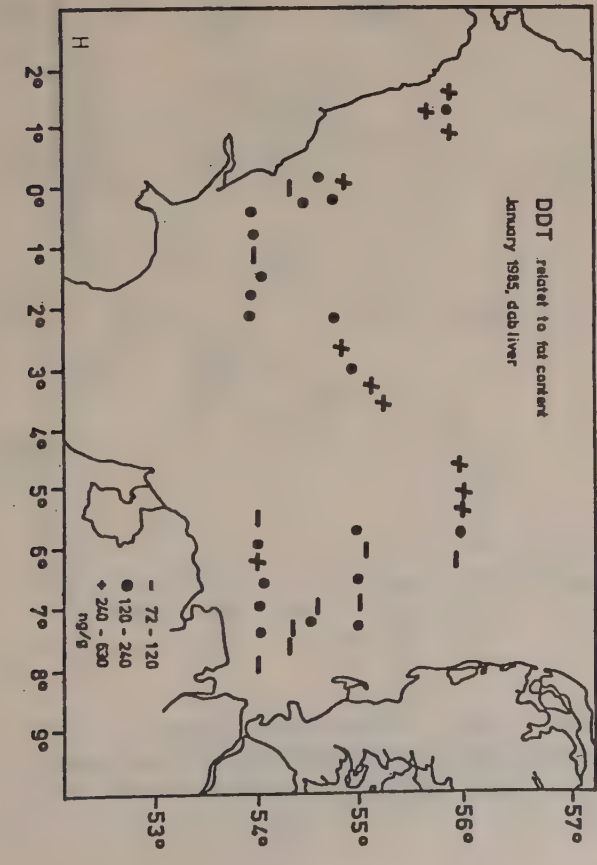
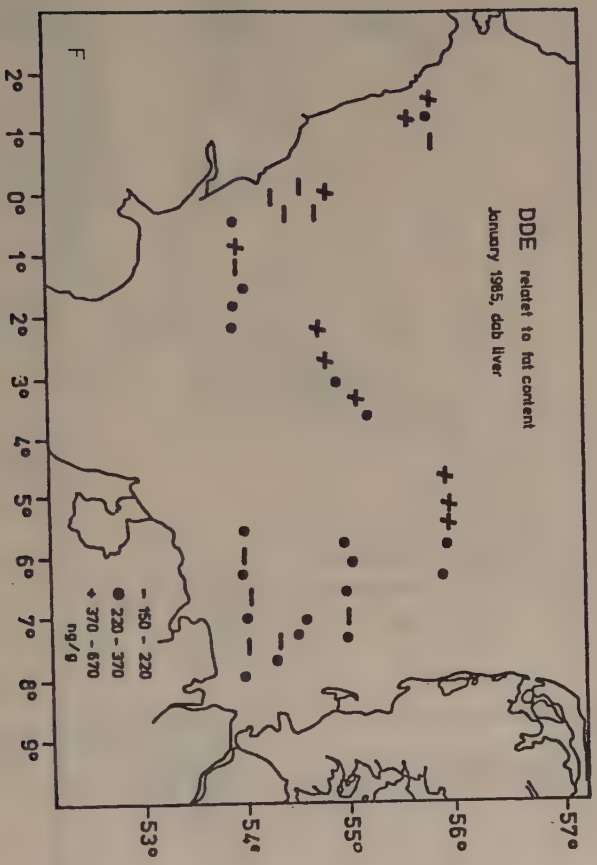
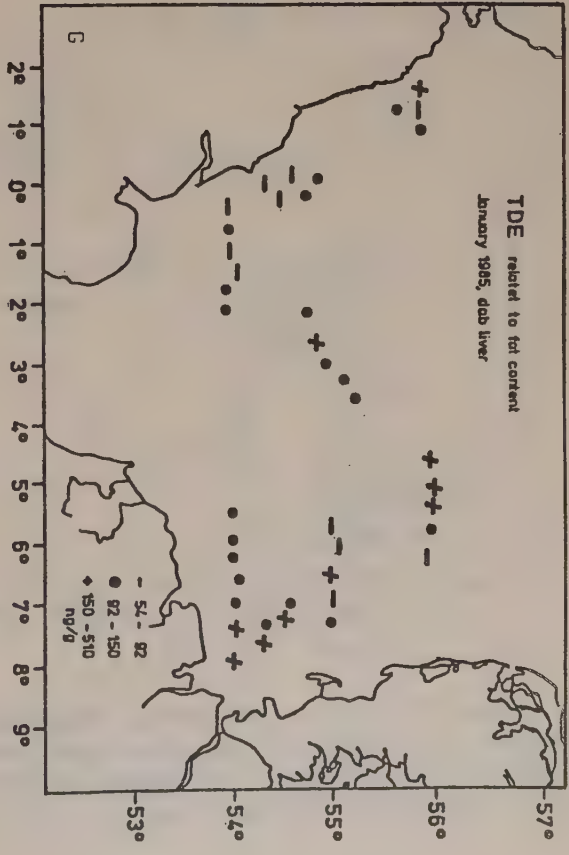
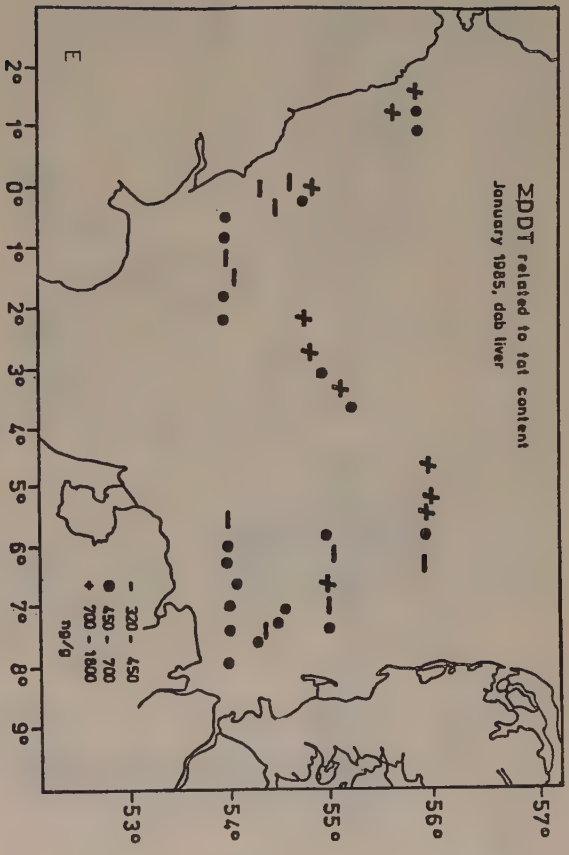


Abb. 15

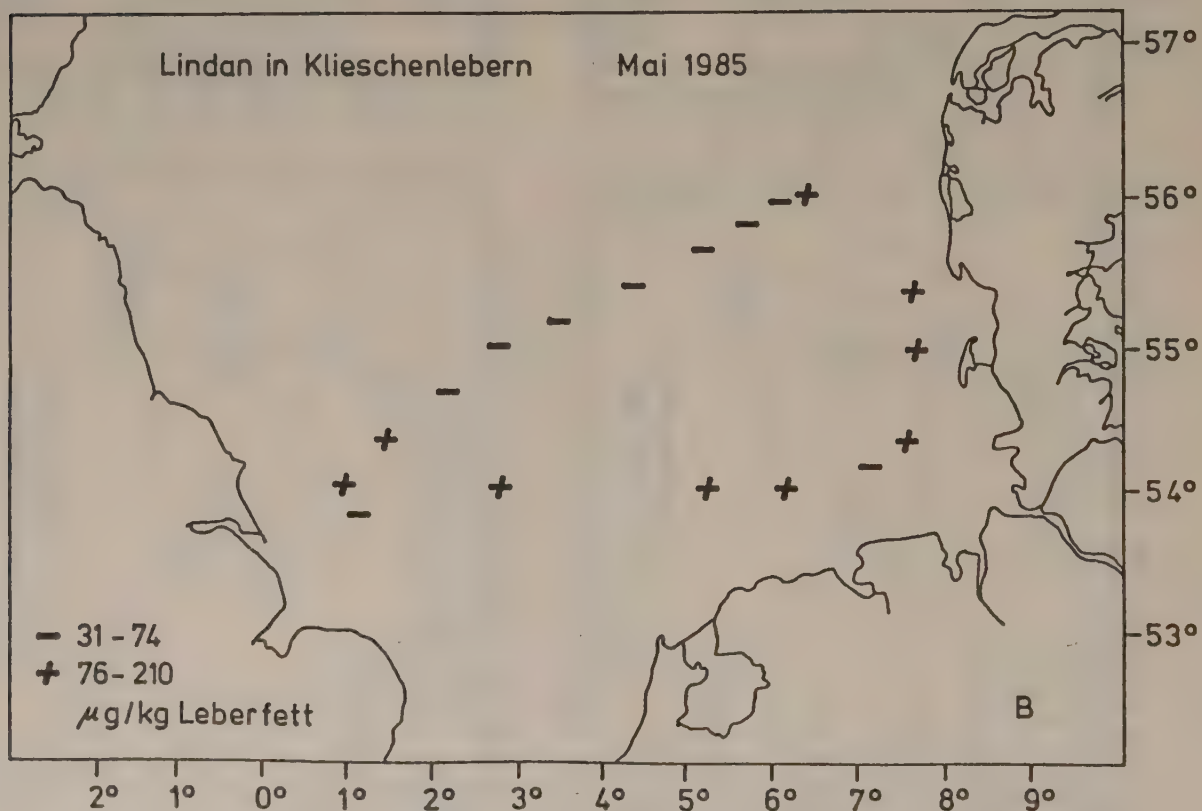
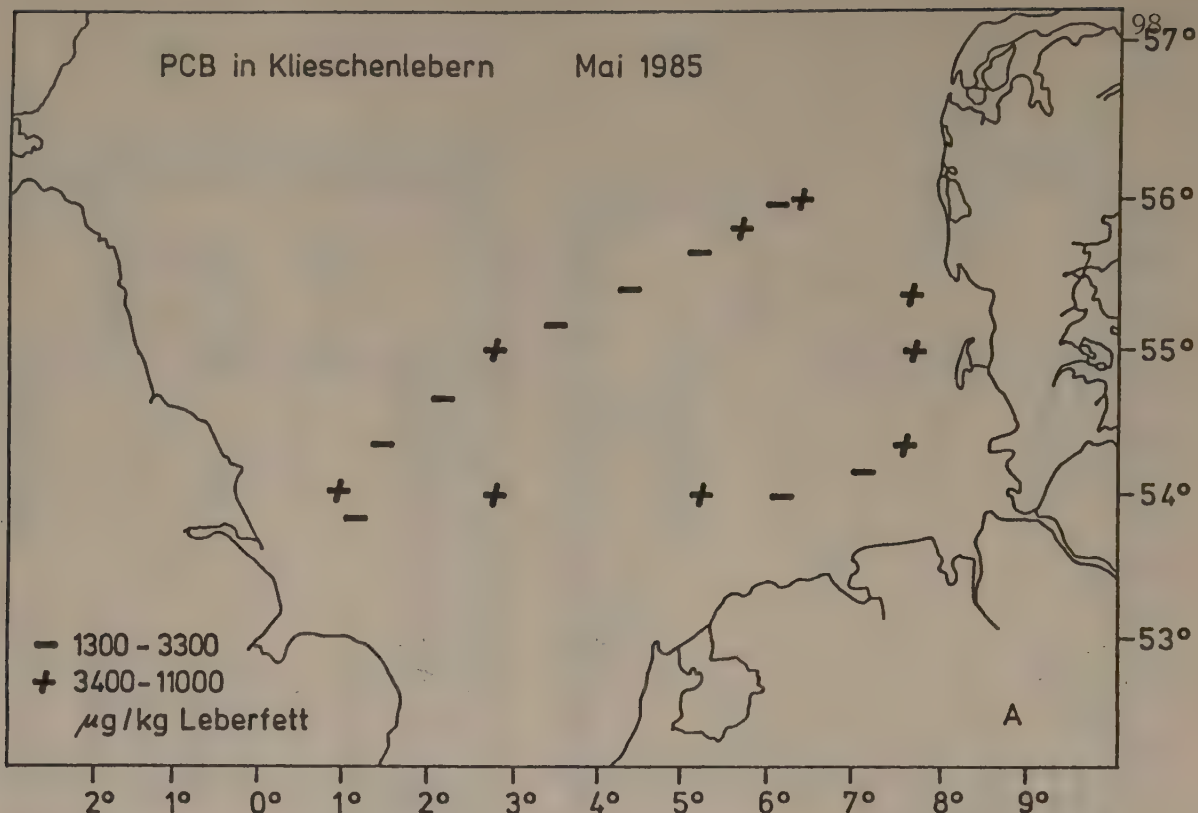


Abb. 16A-E: Geographische Verteilung der CKW in Lebern von Kliesen (*Limanda limanda*) aus der südliche und zentrale Nordsee, Mai 1985. Die Konzentrationsbereiche in den Gruppen sind durch die Lage der Mediane festgelegt.

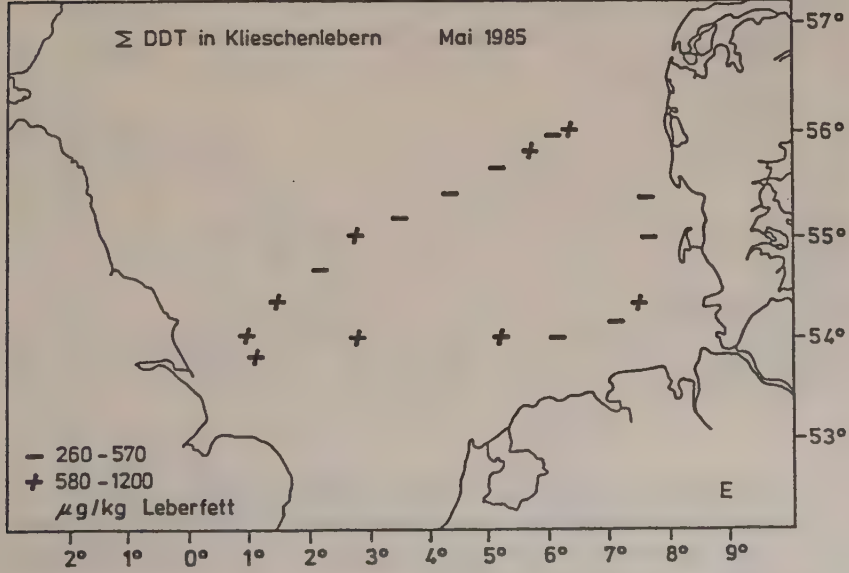
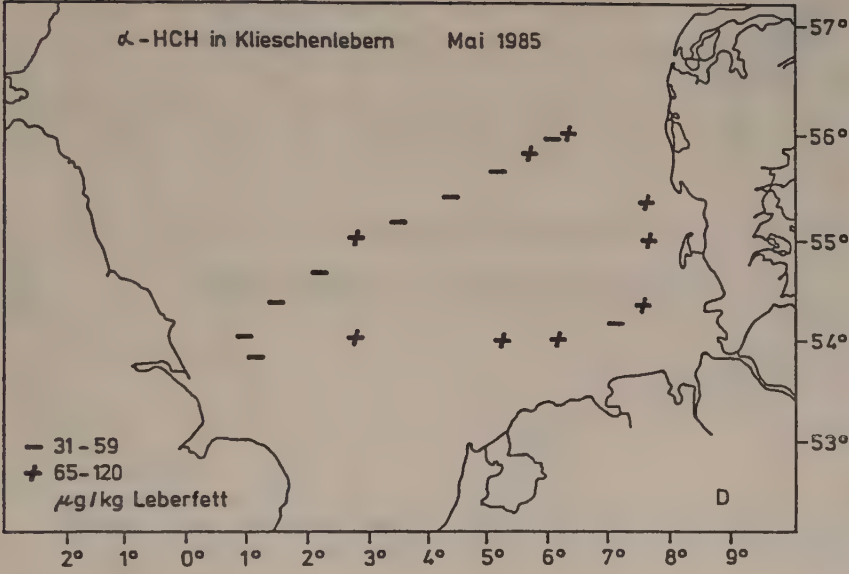
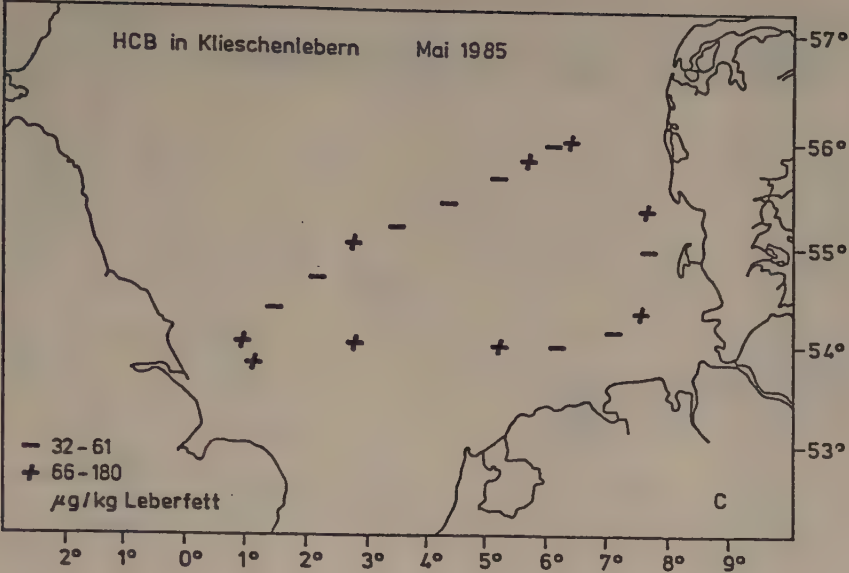


Abb. 16

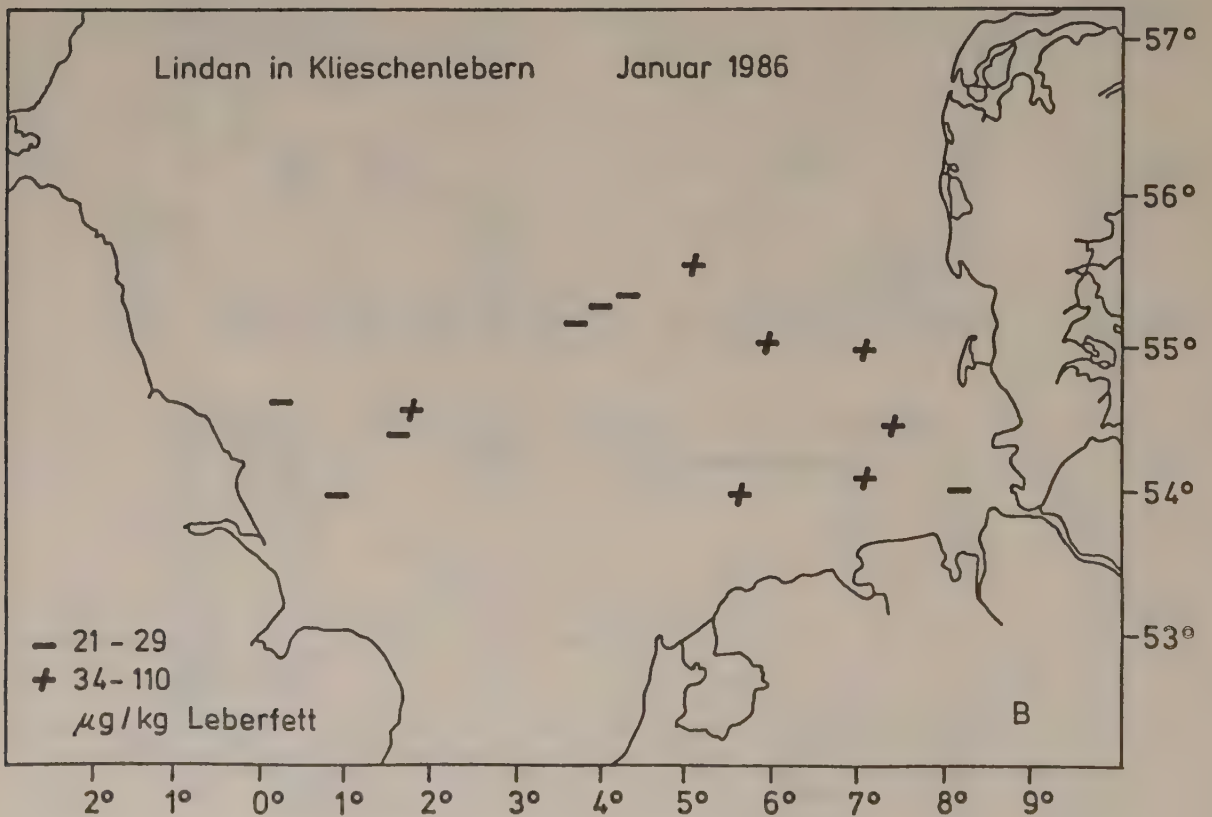
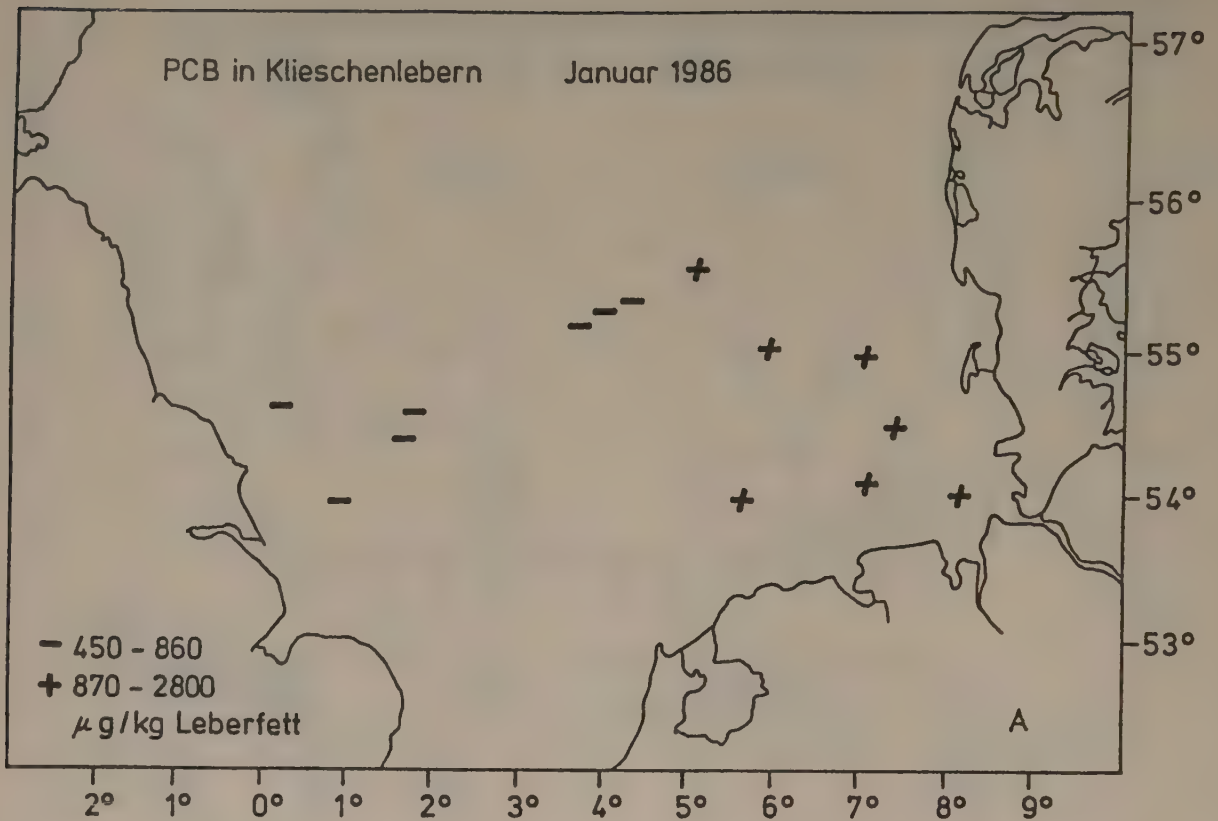


Abb. 17A-E: Geographische Verteilung der CKW in Lebern von Klieschen (*Limanda limanda*) aus der südliche und zentrale Nordsee, Januar 1986. Die Konzentrationsbereiche in den Gruppen sind durch die Lage der Mediane festgelegt.

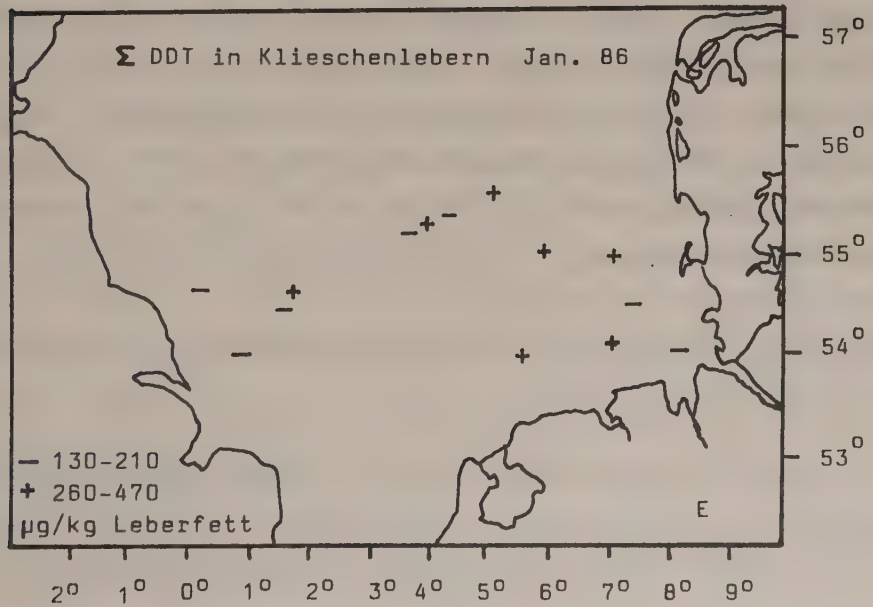
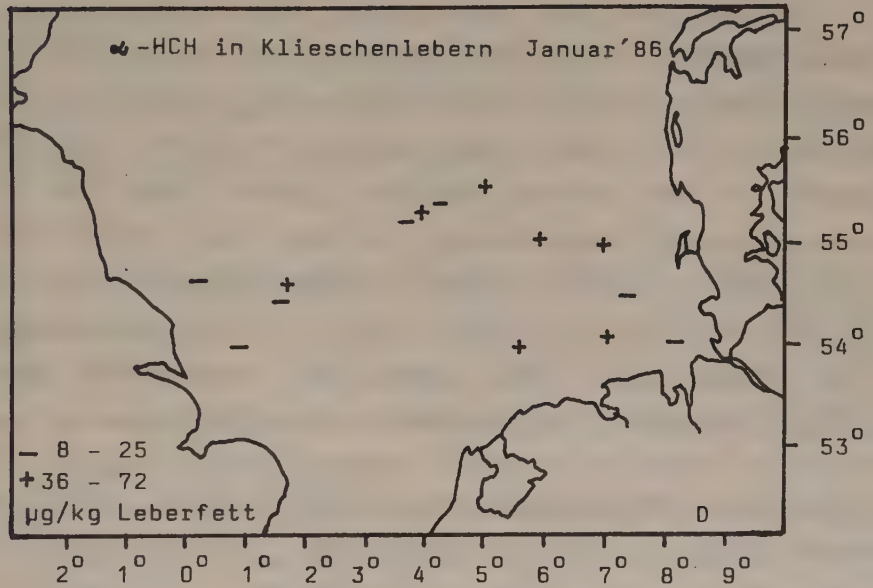
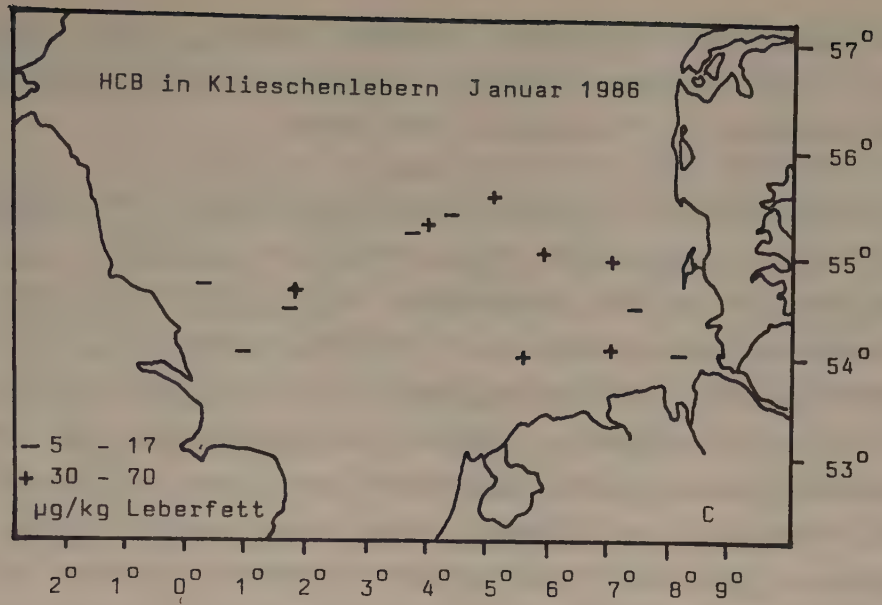


Abb. 17

PCB-Verteilung verwendet werden (Abb. 14b). Die Struktur der Verteilung ist also nicht von den relativ geringen regionalen Unterschieden im Fettgehalt abhängig.

Die Abbildungen 14c bis 14f zeigen die Verteilungen der Summe der DDT-Derivate und von HCB, α -HCH und Lindan in Klieschenlebern (Lipidbezug) in der Deutschen Bucht. Wie bei den PCB werden die höchsten Konzentrationen im südöstlichen Teil der Deutschen Bucht gefunden. Die niedrigsten Werte von HCB und den DDT-Derivaten sind mehr über das gesamte Gebiet verstreut als bei den PCB, dagegen sind die niedrigsten Konzentrationen von α -HCH und Lindan an den nördlichen und westlichen Stationen konzentriert. Bei Bezug der Ergebnisse auf das Frischgewicht werden leichte Verschiebungen der Verteilungen beobachtet, die das gesamte Bild aber nicht ändern.

Die Abbildungen 15a-h stellen die regionale Verbreitung der CKW in Klieschenlebern in der südlichen und zentralen Nordsee im Januar 1985 dar. Hier sind zwei unterschiedliche Verteilungsmuster zu erkennen. Zu dem ersten gehören Lindan und die PCB. Die höchsten Konzentrationen (Lipidbezug) wurden fast ausschließlich im östlichen Teil des Untersuchungsgebietes gefunden. Am niedrigsten waren die Klieschen auf den Stationen vor der britischen Küste und auch auf der Doggerbank (PCB, Stationen 15 und 16) belastet. Auch bei Frischgewichtsbezug ändert sich das Bild kaum.

Zum zweiten Verteilungsmuster gehören HCB, α -HCH und die Summe der DDT-Verbindungen. Die niedrigsten lipidbezogenen Konzentrationen wurden auf den südlichen Stationen vor der britischen Küste und in der Deutschen Bucht gefunden (Abb. 15c-e). Die höchsten Konzentrationen des HCBs sind auf die nördlichen Stationen vor der britischen Küste und die Stationen der Doggerbank beschränkt, während sie beim α -HCH fast ausschließlich auf den küstenfernen Stationen gemessen wurden. Auch bei HCB, α -HCH und der Summe der DDT-Verbindungen treten keine wesentlichen Änderungen der Verteilungen bei Bezug auf das Frischgewicht ein. Nur im Falle von α -HCH werden dann keine niedrigen Konzentrationen in Klieschen vor der britischen Küste gefunden.

Bei weiterer Aufschlüsselung von Σ DDT werden unterschiedliche Verteilungen der einzelnen Verbindungen sichtbar. Während DDE und DDT ein ähnliches Verteilungsmuster wie α -HCH und HCB zeigen, sind die

meisten hohen Konzentrationen von DDD in der Deutschen Bucht und auf den küstenfernen Stationen zu finden. (Abb. 15f-h).

Im Mai 1985 wurden die höchsten Konzentrationen der meisten CKW bei Frischgewichtsbezug in den Lebern der Station 30 in der Deutschen Bucht und bei Lipidbezug in den Lebern der Station 5 auf dem dänischen Festlandsockel gemessen (Tabelle A-19). Mit den sehr viel geringeren Leberfettgehalten im Mai 1985 sind auch die Frischgewichtskonzentrationen viel geringer als im Januar 1985. Die Abnahme der Konzentrationen mit dem Fettgehalt wurde im Kapitel 3.1.2 schon beschrieben. Die auf das Fettgewicht bezogenen Konzentrationen sind in etwa mit denen vom Januar 1985 vergleichbar.

Die höchsten Konzentrationen von Lindan und den PCB wurden - wie im Januar 1985 - bei beiden Bezugsarten (Frisch- und Fettgewicht) im östlichen Teil der Nordsee gefunden (Abb. 16a,b). Die Verteilungen von HCB, α -HCH und EDDT unterscheiden sich z. T. von denen vom Januar 1985.

Während die höchsten Konzentrationen des α -HCHs ebenfalls im östlichen Teil gemessen wurden (Abb. 16d), ist beim HCB keine Strukturierung mehr erkennbar. Hohe und niedrige Konzentrationen sind mehr oder weniger gleichmäßig - besonders bei einem Vergleich von frisch- und fettgewichtsbezogenen Konzentrationen - regional verteilt (Abb. 16c). Die höheren Konzentrationswerte der Summe der DDT-Verbindungen liegen im Westen und auf den küstenferneren Stationen (Abb. 16e). Bei Aufschlüsselung in DDE, DDD und DDT werden wieder kleinere Unterschiede der Verteilungen der 3 Verbindungen erkennbar. Die Verbreitung des DDEs entspricht im Großen und Ganzen der der EDDT. Beim DDD liegen bei frischgewichtsbezug 4 Stationen mit erhöhten Konzentrationen in der Deutschen Bucht, während bei dieser Art des Bezugs auf sämtlichen Stationen der Doggerbank erhöhte DDT-Konzentrationen gefunden wurden.

Im Januar 1986 waren die CKW-Konzentrationen insgesamt niedriger als im Januar 1985 (Tabellen A-20 und A-18). Die höchsten Kontaminationen mit den meisten CKW wurden auf den Stationen 64 und 66 in der Deutschen Bucht gefunden.

Wie im Januar und Mai 1985 liegen die höchsten Konzentrationen der

PCB und von Lindan im östlichen Teil des Untersuchungsgebiet (Abb. 17a,b). Auch von HCB, α -HCH und EDDT wurden die höchsten Konzentrationen im östlichen Teil gefunden. Ihre Verteilungen sind identisch und nicht vom Fettgehalt beeinflusst. Die hohen Konzentrationen sind wiederum nicht auf ausschließlich küstennahe Stationen beschränkt, sondern jeweils vier der höchsten Werte liegen auf küstenfernen Stationen (Abb. 17c-e).

Bei Aufschlüsselung der DDT-Verbindungen treten geringe Änderungen des Bildes ein. DDE wechselt mit einer der hohen Konzentrationen von der Doggerbank zum Gebiet vor der britischen Küste, während beim DDD bei Fettgewichtsbezug die Station vor der Elbemündung wiederum in den oberen Bereich fällt. Bei Frischgewichtsbezug des DDTs fällt eine weitere Station auf der Doggerbank in den oberen Konzentrationsbereich. Damit liegen, wie im Januar und Mai 1985, die höchsten DDT-Konzentrationen auf küstenfernen Stationen.

3.2.3 Statistische Auswertung

Zur statistischen Überprüfung der gewonnenen Konzentrationsverteilungen wurden die Stationen der jeweiligen Forschungsreisen zu Regionen zusammengefaßt, die bestimmte Gebiete der Nordsee repräsentieren.

Aufgrund der regionalen Verteilung aller untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe im Dezember 1984 wurde die Deutsche Bucht in einen inneren (I) und einen äußeren Teil (II) unterteilt (Abb. 18). Die Unterschiede der Kontamination der Klieschenlebern aus beiden Gebieten wurden mit dem U-Test überprüft (Tabelle 27).

Ein Vergleich der Leberfettgehalte in beiden Gebieten ist in Abbildung 19a dargestellt. Die Mediane der beiden Gebiete liegen mit 21.9 % (I) und 21.8 % (II) sehr nahe beieinander. Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Gebieten festgestellt werden.

Die Konzentrationsverteilungen der auf das Fettgewicht bezogenen PCB, HCB, α -HCH, Lindan und der Summe der DDT-Derivate in den beiden Gebieten der Deutschen Bucht zeigen die Abbildungen 19a,b. Es wurden in jedem Fall signifikante Unterschiede ($P \leq 0.05$) zwischen den Gebieten gefunden. In der inneren Deutschen Bucht

waren die Konzentrationen in den Klieschenlebern stets erhöht gegenüber dem küstenferneren Gebiet (Tabelle 27).

Tabelle 27:

Konzentrationsunterschiede der Organochlorverbindungen in Lebern von Klieschen aus der inneren Deutschen Bucht (Gebiet I, n = 22 Stationen) und küstenfernen Stationen (Gebiet II, n = 14 Stationen), Dezember 1984 (Abb. 18). Test auf Signifikanz der Unterschiede mittels U-Test (s. Kap. 2.8). Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Leberfett.

Substanz	G E B I E T I					G E B I E T II					U-TEST
	Min	Median	Max	Mittelw. V (%)		Min	Median	Max	Mittelw. V (%)		P $\leq$ x
HCB	8	46	94	46.7	45.8	20	31	49	31.1	24.6	0.005
α -HCH	37	92	212	97.5	43.0	33	56	103	59.3	32.5	0.001
Lindan	69	140	314	147.7	38.1	52	80	147	86.5	33.4	0.001
ppDDE	147	258	376	250.7	25.8	127	184	295	194.3	24.0	0.05
ppDDD	67	117	299	127.1	42.6	36	81	112	80.5	21.9	0.001
ppDDT	5	63	181	63.1	65.3	10	46	73	44.8	39.4	n.s.
Σ DDT	285	382	818	440.9	30.0	238	327	424	319.6	19.1	0.005
CB101	86	122	259	143.6	36.2	59	97	132	97.2	27.1	0.01
CB153	308	527	1084	547.1	34.3	160	410	567	404.5	28.2	0.05
CB138	274	486	1029	509.3	36.0	225	340	516	355.2	28.5	0.005
CB180	67	119	377	133.2	54.9	43	80	147	81.6	33.8	0.005
PCB-A60	2162	3781	8303	3965.3	36.9	1480	2838	3938	2802.0	26.8	0.005
Fett (%)	12.7	21.9	26.6	21.0	19.0	16.4	21.8	30.6	22.9	22.3	n.s.

V: Variationskoeffizient

Bei weiterer Aufschlüsselung der PCB und DDT-Derivate sind nur die Konzentrationsverteilungen des DDTs nicht unterscheidbar in beiden Gebieten.

Abb. 18: Aufteilung der Fischerei-Stationen in der Deutschen Bucht, Dez. '84, in einen inneren (I) und einen äußeren (II) Teil. Die Aufteilung dient dem statistischen Vergleich der CKW-Kontamination der Klieschen aus beiden Gebieten.

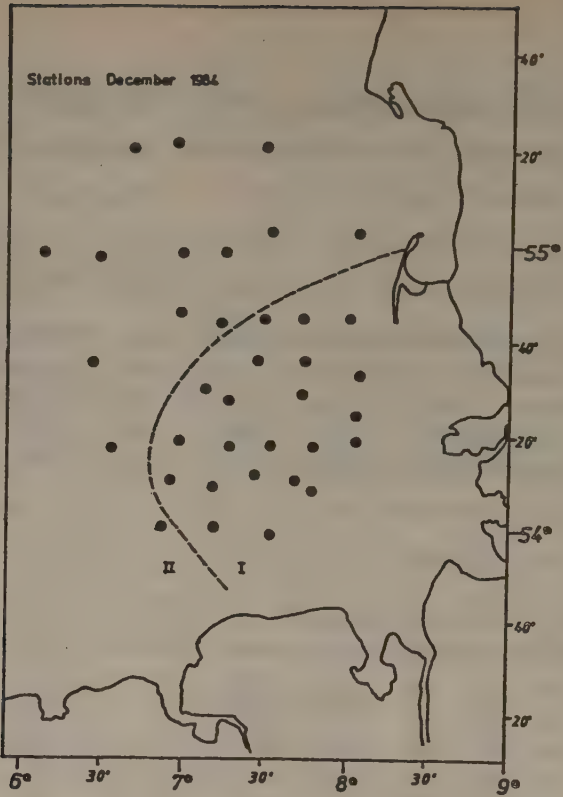
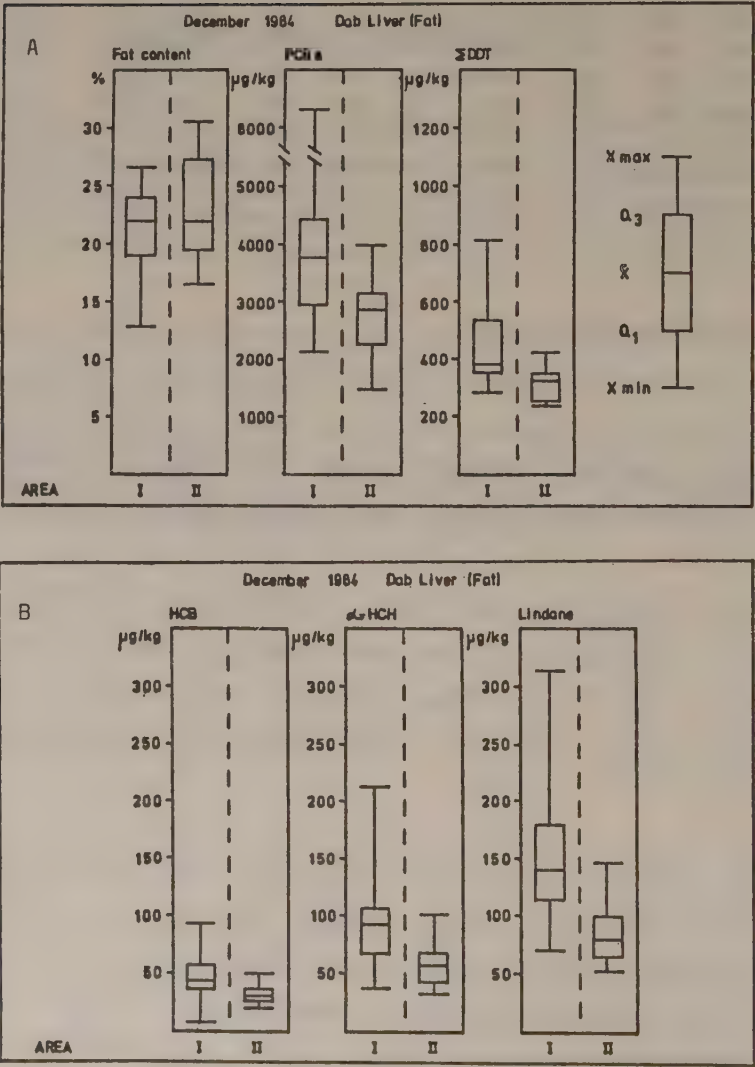


Abb. 19A,B: Vergleich der Fettgehalte und der CKW-Kontamination der Klieschenlebern aus einem inneren (I) und äußeren (II) Gebiet der Deutschen Bucht (s. Abb. 18). Konzentrationen bezogen auf das Fettgewicht; Signifikanz der Unterschiede s. Tab. 27.
 Q_1 = 1. Quartil,
 X_1 = Median,
 Q_3 = 3. Quartil.



Ein Vergleich der auf das Frischgewicht bezogenen Daten ergibt ebenfalls immer - mit Ausnahme vom DDT - signifikante Unterschiede. Hier ist das Signifikanzniveau in der Regel allerdings etwas niedriger.

Zur Untersuchung, ob statistisch signifikante Belastungsunterschiede in Fischen britischer und niederländisch-deutsch-dänischer Gewässer im Januar 1985 bestanden, wurde die Nordsee in ein östliches (I = Stationen 1 - 12, 36 - 45) und ein westliches (II = Stationen 13 - 35) Gebiet unterteilt (Abb. 20) und die Konzentrationsverteilungen der einzelnen CKW mittels U-Test miteinander verglichen.

Die Mittelwerte, Mediane, Spannweiten und Variationskoeffizienten der Konzentrationen in beiden Gebieten und die Ergebnisse der statistischen Tests sind in Tabelle 28 aufgelistet. Der Unterschied der Leberfettgehalte in den beiden Gebieten ist nicht signifikant, da die küstenfernen Stationen mit den niedrigen Fettprozenten zu gleichen Teilen in beide Gebiete fallen (Abb. 11).

Die Kontamination der Klieschen mit Chlorkohlenwasserstoffen ist in den beiden Regionen - außer beim DDE und der Summe der DDT-Verbindungen - signifikant unterscheidbar ($P \leq 0.05$). Lediglich beim DDT (Lipidbezug) und CB180 (Frischgewichtsbezug) besteht eine Irrtumswahrscheinlichkeit von $\leq 10\%$. Die Unterschiede sind entsprechend den bereits oben gemachten Beobachtungen spezifisch für jede einzelne Substanz. Lindan, DDD und die PCB wurden im östlichen Gebiet I in höheren Konzentrationen gefunden, während die höchsten Konzentrationen von HCB, α -HCH und DDT im westlichen Gebiet II gefunden wurden. Die Verteilungsunterschiede der DDT-Verbindungen sind durch die statistische Auswertung bestätigt worden.

Da wider Erwarten auch an den küstenfernen Stationen hohe Konzentrationen aller CKW gemessen wurden, wurde untersucht, ob diese statistisch unterscheidbar von den Konzentrationen in den küstennäheren Gebieten sind. Dazu wurde das Untersuchungsgebiet in die Regionen 1 = Deutsche Bucht (Stationen 1 - 6, 36 - 45), 2 = küstenfernes Gebiet (Stationen 8 - 17) und 3 = britische Küste (Stationen 18 - 35) unterteilt (Abbildung 20).

Abb. 20 (nächste Seite): Aufteilung der Fischerei-Stationen in der südliche und zentrale Nordsee, Januar 1985, in einen östlichen (I) und einen westlichen (II) Teil und in die Gebiete Deutsche Bucht (1), küstenferne Stationen (2) und britische Küste (3). Die Aufteilung dient dem statistischen Vergleich der CKW-Kontamination der Klieschen aus den verschiedenen Regionen.

Abb. 21a-c (nächste Seite): Vergleich der Fettgehalte und der CKW-Kontamination der Klieschenlebern in den Gebieten Deutsche Bucht (1), küstenferne Stationen (2) und britische Küste (3), Januar 1985 (s. Abb. 20). Konzentrationen bezogen auf das Fettgewicht; Signifikanz der Unterschiede s. Tab. 29 ; Erklärung der Symbole s. Abb. 19A.

Tabelle 28:

Konzentrationsunterschiede der Organochlorverbindungen in Lebern von Klieschen aus dem östlichen (Gebiet I, n = 21 Stationen) und westlichen Teil (Gebiet II, n = 20 Stationen) der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1985 (Abb. 20). Test auf Signifikanz der Unterschiede mittels U-Test (s. Kap. 2.8). Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Leberfett.

Substanz	GEBIET I					GEBIET II					U-TEST
	Min	Median	Max	Mittelw.	V (%)	Min	Median	Max	Mittelw.	V (%)	P ≤ x
HCB	43	78	115	78	23.5	55	126	271	116	44.7	0.05
α-HCH	72	101	193	111	28.7	92	117	305	139	39.7	0.05
Lindan	100	145	188	146	17.5	38	64	122	75	32.7	0.001
ppDDE	187	251	668	292	45.6	151	311	471	309	32.4	n.s.
ppDDD	74	136	507	158	58.5	54	105	339	114	53.0	0.05
ppDDT	72	145	634	179	71.9	99	196	627	217	52.5	0.1
ΣDDT	381	523	1809	629	53.5	316	629	1437	637	39.1	n.s.
CB101	73	156	242	154	30.0	73	116	254	121	31.1	0.01
CB153	405	517	768	561	20.5	180	332	449	316	25.7	0.001
CB138	302	462	663	460	21.6	142	268	366	246	24.9	0.001
CB180	82	152	287	161	33.9	62	109	163	109	27.2	0.005
PCB-A60	2795	3641	5732	3937	21.5	1296	2445	3199	2668	24.4	0.001
Fett (%)	8.7	15.9	20.8	15.9	19.7	10.2	17.4	26.0	17.4	25.9	n.s.

V: Variationskoeffizient

Abb. 20

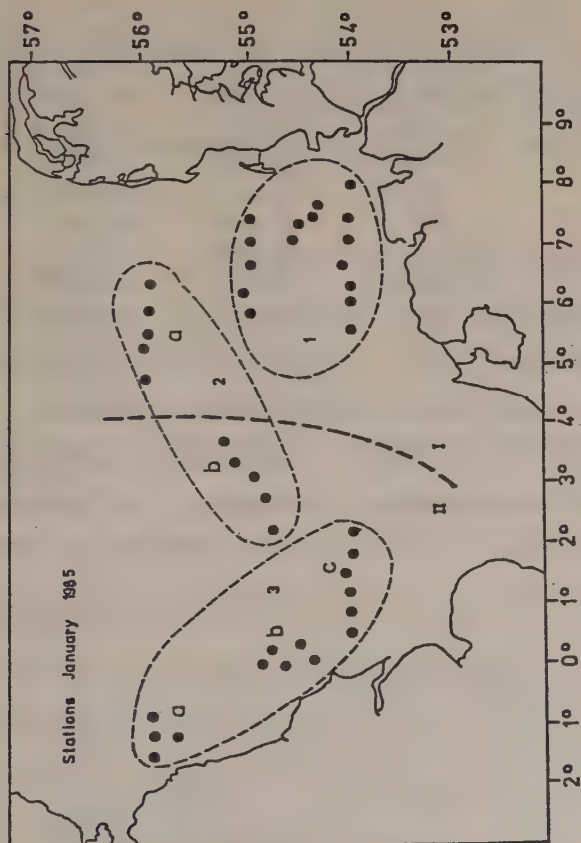


Abb. 21a

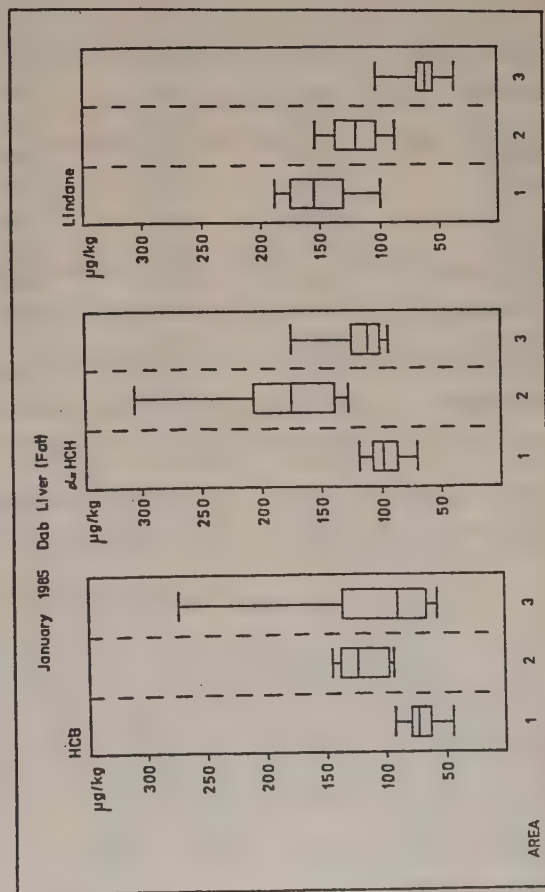
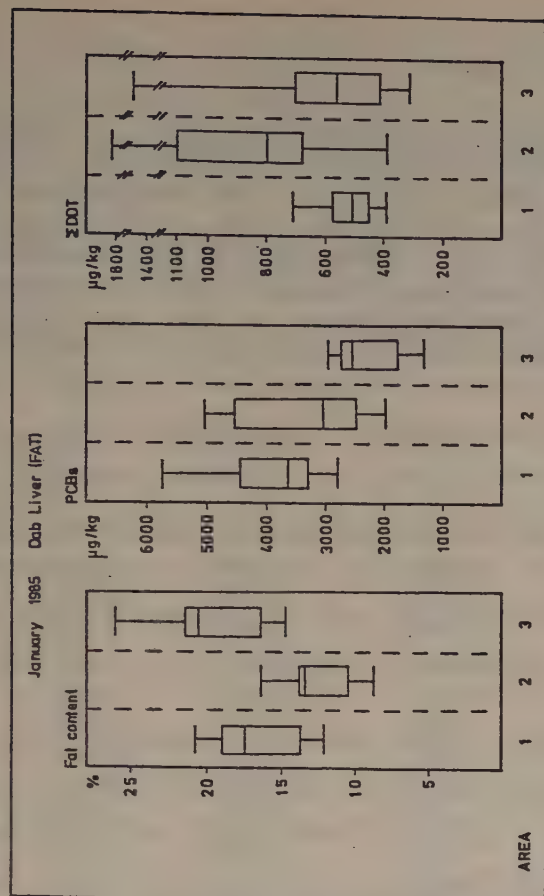


Abb. 21b

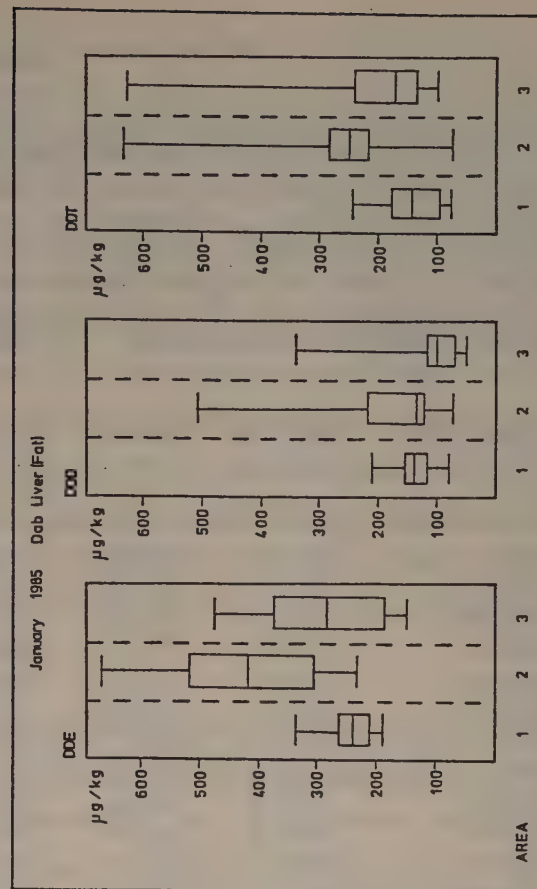


Abb. 21c

Tabelle 29:

Konzentrationsunterschiede der Organochlorverbindungen in Lebern von Kliesen aus den Regionen Deutsche Bucht (Gebiet 1, n = 16 Stationen), küstenferne Stationen (Gebiet 2, n = 10 Stationen) und britische Küste (Gebiet 3, n = 15 Stationen) der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1985 (Abb. 20). Test auf Signifikanz der Unterschiede mittels H-Test und U-Test (s. Kap. 2.8). Zur Veranschaulichung sind die mittleren Konzentrationen in den Gebieten in $\mu\text{g/kg}$ Leberfrischgewicht (A) und Leberfett (B) angegeben; ($P \leq 0.05$).

Substanz	Gebiet 1	Gebiet 2	Gebiet 3	H-Test	U-Test 1/2	U-Test 1/3	U-Test 2/3
A:							
HCB	11.7	14.7	21.9	0.05	0.05	0.05	n.s.
α -HCH	16.1	23.5	22.1	0.005	0.05	0.005	n.s.
Lindan	25.1	15.5	12.1	0.001	0.005	0.001	n.s.
ppDDE	39.6	51.8	54.9	n.s.	0.1	0.1	n.s.
ppDDD	22.3	21.6	21.3	n.s.	n.s.	0.05	n.s.
ppDDT	23.7	32.5	41.1	0.05	n.s.	0.01	n.s.
Σ DDT	85.6	106	117	n.s.	n.s.	0.1	n.s.
CB101	26.6	14.4	24.3	0.001	0.001	0.1	0.001
CB153	90.7	60.1	58.1	0.001	0.01	0.001	n.s.
CB138	77.1	45.7	44.5	0.001	0.005	0.001	n.s.
CB180	24.6	19.5	20.9	n.s.	0.2	n.s.	n.s.
PCB-A60	641	418	418	0.001	0.005	0.001	n.s.
B:							
HCB	70.6	118	109	0.001	0.001	0.1	n.s.
α -HCH	96.0	185	115	0.001	0.001	0.01	0.001
Lindan	151	120	64.0	0.001	0.01	0.001	0.001
ppDDE	239	421	284	0.005	0.001	n.s.	0.05
ppDDD	136	182	107	0.01	n.s.	0.005	0.05
ppDDT	141	272	208	0.05	0.005	0.1	n.s.
Σ DDT	516	874	596	0.05	0.005	n.s.	0.05
CB101	162	119	125	0.005	0.01	0.002	n.s.
CB153	552	470	305	0.001	0.1	0.001	0.05
CB138	467	360	234	0.001	0.05	0.001	0.01
CB180	150	151	110	0.1	n.s.	0.05	n.s.
PCB-A60	3893	3268	2203	0.001	n.s.	0.001	0.05
Fett (%)	16.6	12.6	19.3	0.001	0.005	0.05	0.001

Die Ergebnisse der statistischen Tests (H-Test für das Gesamtgebiet, U-Tests für die einzelnen Regionen untereinander) sind in der Tabelle 29 enthalten. Die Verteilungen des Fettgehalts und der Konzentrationen der auf das Fettgewicht bezogenen PCB, Σ DDT, HCB, α -HCH und Lindan sind in den Abbildungen 21a,b dargestellt. Die Aufschlüsselung der Σ DDT in die einzelnen Verbindungen zeigt Abbildung 21c.

Die bereits zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Unterschiede der regionalen Verteilung des Fettgehalts sind zwischen allen Gebieten signifikant. Die auf das Frischgewicht bezogenen Daten zeigen - außer bei DDE, DDD, Σ DDT und CB180 - signifikante Unterschiede zwischen den oben definierten Gebieten. Beim Vergleich der einzelnen Regionen muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß bei einigen CKW starke Konzentrationsunterschiede in den Kliesen der nördlichen (Stationen 18 - 28) und südlichen britischen Stationen (30 - 35) bestehen. Signifikant sind diese Differenzen jedoch nur bei HCB und DDT ($P \leq 0.05$). HCB hat damit die signifikant höchsten Konzentrationen im nördlichen Bereich vor der britischen Küste gegenüber den anderen Regionen. In den Kliesen von den küstenfernen Stationen sind die HCB-Konzentrationen immer noch signifikant höher als in denen der Deutschen Bucht.

Ähnlich verhält es sich beim α -HCH, nur daß hier die Belastung vor der britischen Küste und auf den küstenfernen Stationen nicht unterscheidbar ist. DDT und Σ DDT (bei Wegfall der südlichen Stationen) sind vor der britischen Küste höher konzentriert als in der Deutschen Bucht, während sie auf den küstenfernen Stationen von den beiden anderen Regionen nicht unterscheidbar sind. Die signifikant höchsten Konzentrationen von Lindan, CB153, CB138 und damit auch von den PCB, bezogen auf Clophen A60, liegen im Bereich der Deutschen Bucht, während die beiden anderen Gebiete nicht unterscheidbar sind.

Bei Bezug auf das Fettgewicht ändert sich das Bild aufgrund der geringeren Fettgehalte in Kliesenlebern von den küstenfernen Stationen (Tabelle 29). Die höchsten mittleren Konzentrationen von HCB, α -HCH, DDE, DDD, DDT und Σ DDT liegen jetzt auf den küstenfernen Stationen (Abb. 21). Bei α -HCH, DDE und Σ DDT ist dieser Unterschied gegenüber den beiden anderen Gebieten signifikant ($P \leq 0.05$). Bei HCB und DDT ist dies nur gegenüber der Deutschen Bucht und bei DDD gegenüber der britischen Küste der Fall.

Die Lindankonzentrationen sind nach wie vor in Kliesen der Deutschen Bucht am höchsten und hier auch auf den küstenfernen Stationen signifikant höher als vor der britischen Küste. Von den PCB sind jetzt nur noch CB101 und CB138 statistisch unterscheidbar zwischen der Deutschen Bucht und den küstenfernen Stationen. Die niedrigsten Werte der PCB liegen bei Fettgehaltsbezug noch deutli-

cher auf den Stationen vor der britischen Küste (Tabelle 29).

Bei einem Vergleich der CKW-Konzentrationen in Kliesen von der Doggerbank (Abb. 20, Gebiet 2b) und vom dänischen Festlandsockel (Abb. 20, Gebiet 2a) konnten aufgrund der geringen Probenzahl nur einige der Unterschiede als statistisch signifikant ermittelt werden. Insbesondere die PCB sind in Kliesen von den dänischen Stationen erhöht gegenüber solchen von der Doggerbank ($P \leq 0.05$). Bei Lindan kann dies nur mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 10 % (Lipidbezug) angenommen werden. HCB ($P \leq 0.01$) und in geringerem Maße auch α -HCH ($P \leq 0.1$) wurden dagegen auf den Stationen der Doggerbank signifikant erhöht gegenüber dem östlicheren Gebiet gefunden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die untersuchten CKW im Januar 1985 regional unterschiedlich in den Lebern der Kliesen der südlichen und zentralen Nordsee verteilt waren. Während die PCB, Lindan und DDD die höchsten Konzentrationen im östlichen Teil des Untersuchungsgebietes besaßen, waren HCB, α -HCH und DDT im westlichen Teil erhöht. Wider Erwarten wurden alle Stoffe in hohen Konzentrationen in Kliesen auch an küstenfernen Stationen gefunden, bei Fettgewichtsbezug HCB, α -HCH, DDE, DDD und DDT sogar mit den höchsten mittleren Konzentrationen, die bei α -HCH und DDE gegenüber beiden Vergleichsgebieten signifikant waren.

Da im Mai 1985 das Stationsnetz nicht so umfangreich wie im Januar 1985 war, konnten zur statistischen Analyse der Konzentrationsunterschiede in verschiedenen Regionen der südlichen und zentralen Nordsee nur größere regionale Gebiete gegeneinander abgegrenzt werden. Das Gesamtgebiet wurde in einen östlichen (1) und westlichen (2) Teil und außerdem in einen südlichen (3) und einen nördlichen Teil (4) untergliedert (Abb. 22). Die Einteilung der Gebiete geschah in Anlehnung an die vom Januar 1985, wobei im Gebiet 1 die mehr vom europäischen Festland und im Gebiet 2 die mehr von der britischen Küste beeinflussten Stationen liegen. Die Gebiete 3 und 4 repräsentieren küstennahe und küstenferne Stationen.

Bei dem statistischen Vergleich (U-Test) der Regionen 1 und 2 konnte in keinem Fall ein signifikanter Unterschied der Konzentrationen festgestellt werden. Zwischen den Gebieten 3 und 4 bestehen

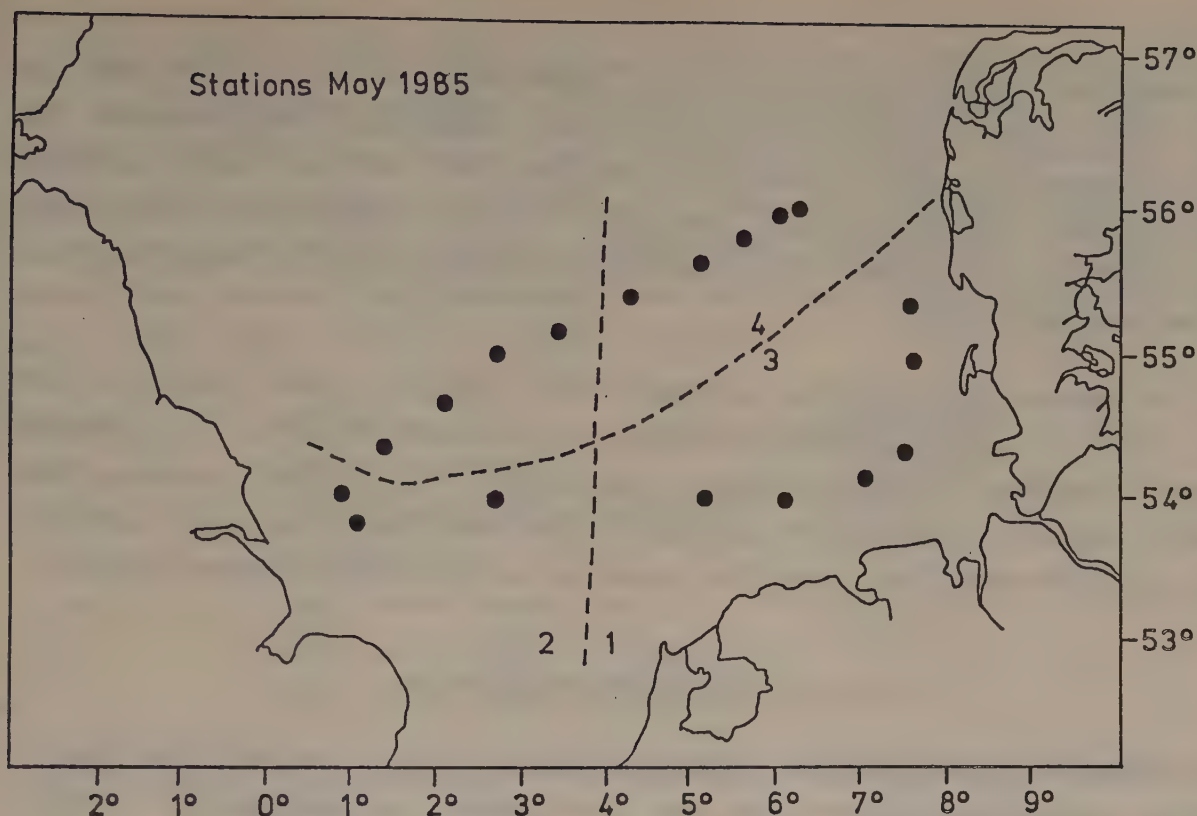


Abb. 22: Aufteilung der Fischerei-Stationen in der südliche und zentrale Nordsee, Mai 1985, in einen östlichen (1) und einen westlichen (2) Teil, sowie in einen südlichen (3) und einen nördlichen (4) Teil, der küstenferne Stationen repräsentiert. Die Aufteilung dient dem statistischen Vergleich der CKW-Kontamination der Klieschen aus den verschiedenen Regionen.

bei Lindan, CB101 und CB138 signifikante Unterschiede bei Fettgewichtsbezug mit höheren Konzentrationen auf den küstennahen Stationen ($P \leq 0.05$). Außerdem wurden HCB, DDE, DDD und CB153 in höheren Konzentrationen in diesem Gebiet mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 20 % gefunden. DDT war dagegen mit $P \leq 0.1$ im Gebiet 4 erhöht. Die frischgewichtsbezogenen Daten ergeben ähnliche Ergebnisse in etwas abgeschwächter Form.

Insgesamt sind die Konzentrationsschwankungen innerhalb der abgegrenzten Gebiete zu groß, als daß die in den Abbildungen 16a-e beobachteten Unterschiede der Verteilungen statistisch abgesichert werden könnten. Lediglich Lindan und einige der PCB wurden gesichert in höheren Konzentrationen in Klieschenlebern küstennaher Stationen gefunden.

Aufgrund der geringen Stationszahl konnten von den Daten vom Januar 1986 keine küstenfernen Stationen gegenüber küstennahen zur statistischen Analyse abgegrenzt werden. Es wurden lediglich die sieben östlichen Stationen und die sieben westlichen Stationen miteinander verglichen. Die Einteilung entspricht in etwa der vom Januar und Mai 1985.

Wie im Januar 1985 wurden im östlichen Gebiet Lindan und die PCB ($P \leq 0.05$) - mit Ausnahme von CB101 - und DDD ($P \leq 0.1$) in signifikant erhöhten Konzentrationen gefunden. Bei allen anderen CKW konnten keine Unterschiede zwischen den Gebieten ermittelt werden. Die Leberfettgehalte in beiden Gebieten sind nicht unterscheidbar.

3.2.4 Konzentrationsmuster

Zum weiteren Vergleich der unterschiedlich stark belasteten Regionen der Deutschen Bucht und der südlichen und zentralen Nordsee wurden die Anteile der einzelnen CKW an der Gesamtsumme der Belastung (Konzentrationsmuster) berechnet und jeweils von mehreren Stationen zusammengefaßt.

Die Muster der beiden abgegrenzten Regionen (I und II) der Deutschen Bucht im Dezember 1984 (Abb. 18) sind in der Abbildung 23 dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß kaum Unterschiede zwischen beiden Gebieten bestehen. Es wird lediglich - wie auch schon beim Vergleich der Stationen 12, 16 und 40 (Abb. 8) - eine relative Abnahme von Lindan und eine relative Zunahme von DDE und CB153 in Richtung küstenferner Stationen sichtbar. Von diesen ist allerdings nur der Unterschied des CB153 zwischen den Regionen signifikant ($P \leq 0.05$).

Insgesamt weisen die Konzentrationsverhältnisse der Stationen 12, 16 und 40 große Ähnlichkeit mit denen des gesamten Untersuchungsgebietes auf. Ein Unterschied sei hier jedoch hervorgehoben: Im Konzentrationsverhältnis von HCB : α -HCH : Lindan hat das Lindan im Mittel einen Anteil von 50 % in den Lebern von Kliesen aus dem gesamten Gebiet der Deutschen Bucht. Dieser Anteil ist höher als bei den Kliesen der einzelnen Stationen und liegt fast in der Mitte zwischen dem der Kliesen von Station 12 und dem bei den Schollen ermittelten Wert (Abb. 9).

Die unerwarteten Verteilungsmuster der einzelnen CKW in der südlichen und zentralen Nordsee im Januar 1985 geben Anlaß zu der Vermutung, daß die Substanzen auf unterschiedlichen Pfaden in die verschiedenen Regionen gelangen. Um dies zu testen, wurden die Konzentrationsverhältnisse der gemessenen Substanzen in den folgenden regionalen Gruppierungen, die sich aus dem Stationsnetz ergeben (Abb. 20), für den Vergleich gewählt:

<u>Gebiet</u>	<u>Region</u>	<u>Stationen</u>
1	Deutsche Bucht	1-6,36-45
2a	Dänischer Festlandsockel	8 - 12
2b	Doggerbank	13 - 17
3a	Britische Küste (Nord)	18 - 21
3b	Britische Küste (Mitte)	24 - 28
3c	Britische Küste (Süd)	30 - 35

Die mittleren Konzentrationsverhältnisse in den einzelnen Regionen sind in den Abbildungen 24a-f in Form von Balkendiagrammen dargestellt.

Die Abbildung 24a zeigt die Situation in der Deutschen Bucht (Gebiet 1). Die Verteilung ist sehr ähnlich der im Dezember 1984 in der Deutschen Bucht gemessenen (Abbildung 23). Den herausragend größten Anteil haben die Chlorbiphenyle 153 und 138 mit zusammen fast 50 %, gefolgt von DDE. Im Gegensatz zu den Daten von Dezember ist das DDT jedoch im Januar etwas höher konzentriert als DDD. Lindan, α -HCH und HCB entsprechen in dieser, der Größe nach sortierten, Reihenfolge wiederum den Ergebnissen vom Dezember. HCB hat mit 3.3 % den geringsten Wert in Gebiet 1.

Im Vergleich zur Deutschen Bucht ist die Situation im Gebiet 3a (nördliche britische Stationen, Abbildung 24d) gänzlich anders. Hier haben DDE und DDT, gefolgt von CB153 und CB138, den größten Anteil. An nächster Stelle folgt HCB, das eine wesentlich größere relative Konzentration als α -HCH und Lindan hat. In diesem Gebiet hat Lindan mit 3.7 % den kleinsten Wert.

Bei Betrachtung der Gebiete 3b und 3c (mittlere und südliche britische Stationen, Abbildungen 24e,f) wird ein Gradient in Nord-Süd-Richtung vor der britischen Küste erkennbar.

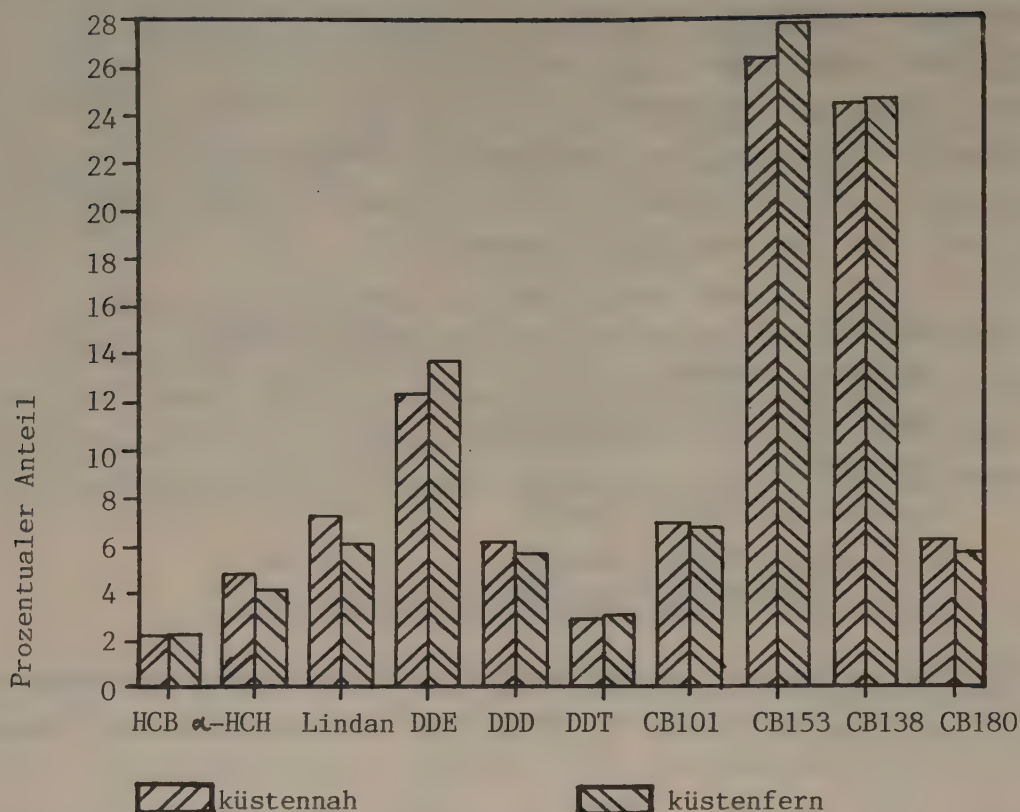


Abb. 23: Mittlere relative CKW-Konzentrationen (bezogen auf die Gesamtkonzentration) in der Leber von Klieschen aus der küstennahen (I) und küstenfernen (II) Region der Deutschen Bucht. Gebietsabgrenzung s. Abb. 18.

Abb. 24 (nächste Seite): Mittlere relative CKW-Konzentrationen (bezogen auf die Gesamtkonzentration) in der Leber von Klieschen aus den Regionen:

- A: Deutsche Bucht (1)
 - B: nordöstlich der Doggerbank (2a)
 - C: Doggerbank (2b)
 - D: Britische Küste (Nord) (3a)
 - E: " " (Mitte) (3b)
 - F: " " (Süd) (3c)
- Gebietsabgrenzungen s. Abb. 20.

Ausgehend vom nördlichen Gebiet nimmt der prozentuale Anteil von DDT von 16.9 auf 9.2 % ab, während DDE auf dem Niveau von 16 - 18 % bleibt. Damit erhält CB153 wieder den größten und CB138 den drittgrößten Wert. Auch das HCB geht von 9.6 auf 4.0 % zurück, dabei bleiben α-HCH und Lindan ziemlich konstant. Ist im Gebiet 3b

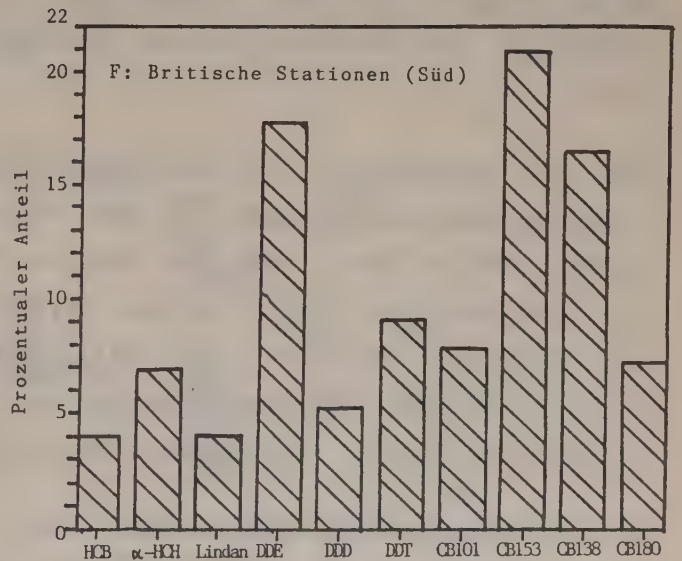
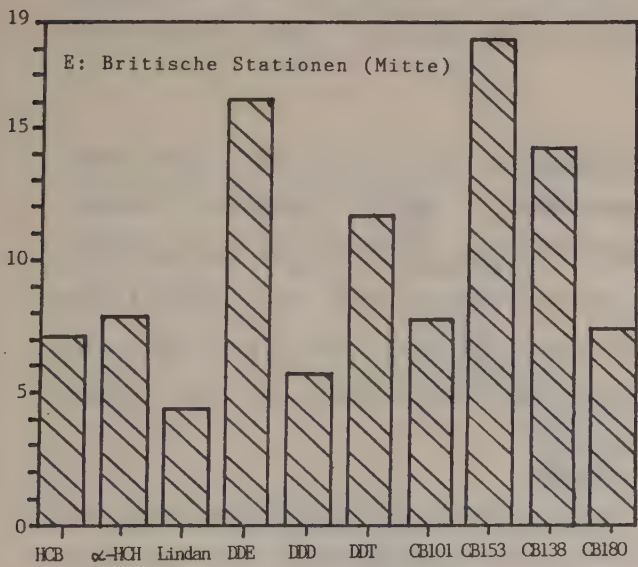
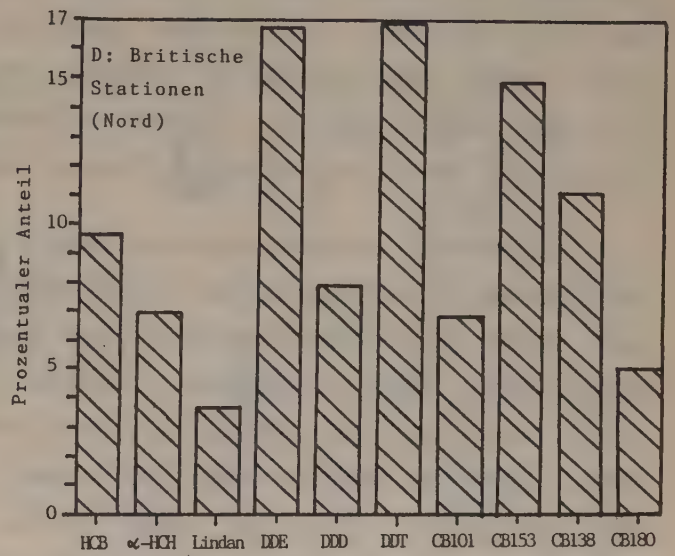
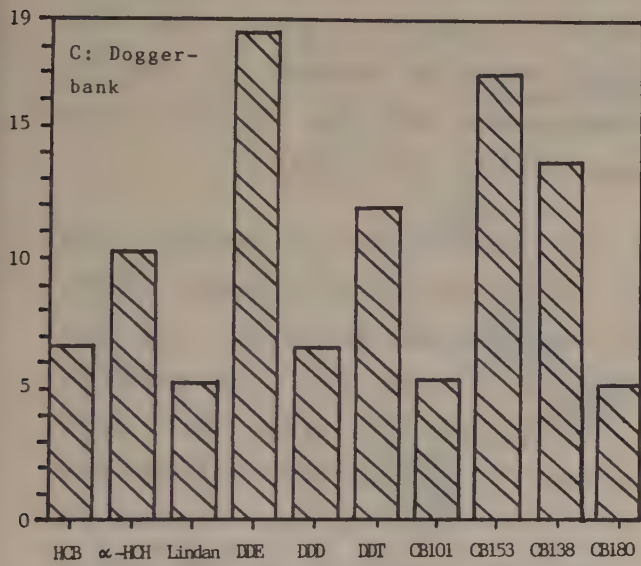
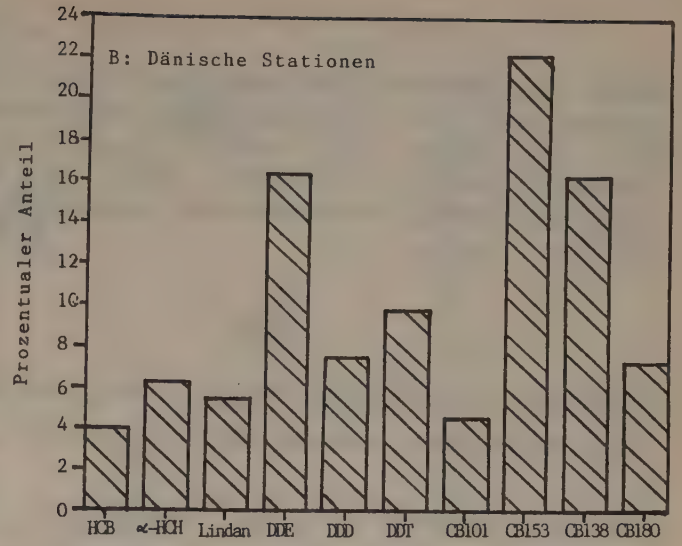
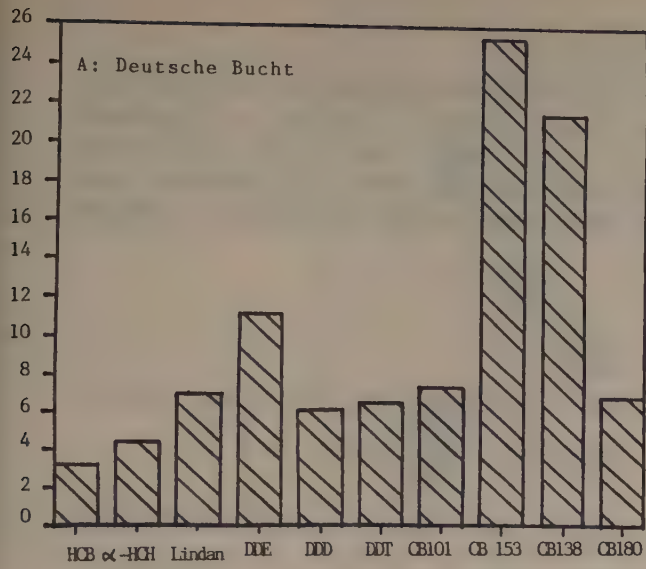


Abb. 24

Abb. 25 (nächste Seite): Mittlere relative CKW-Konzentrationen bezogen auf die Gruppenkonzentrationen Σ HHL (HCB + α -HCH + Lindan, Abb. A), Σ DDT (p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT, Abb. B) und Σ CKW (Σ HHL + Σ DDT + PCB-A60, Abb. C) in der Leber von Klieschen aus verschiedenen Regionen der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1985.

noch das Lindan mit 4.3 % am kleinsten, so sind es auf den südlichen Stationen sowohl HCB als auch Lindan mit 4.0 bzw. 4.1 %.

Das CKW-Muster auf der Doggerbank (Gebiet 2b, Abbildung 24c) entspricht in etwa einer Mischung der von den britischen Regionen. Während DDE mit 18.5 % den größten Anteil ausmacht, liegt das DDT nach CB153 und CB138 an vierter Stelle. Wie im Gebiet 3b und 3c ist das α -HCH relativ höher konzentriert als HCB und Lindan. Die kleinsten Werte um die 5 % haben Lindan, CB101 und CB180.

Die relativen CKW-Konzentrationen in den Lebern der Klieschen vom dänischen Festlandsockel (Gebiet 2a, Abbildung 24b) können recht gut durch eine Überlagerung der Muster der Deutschen Bucht und der Doggerbank erklärt werden. Während CB153 mit über 20 % am größten ist, sind DDE und CB138 an zweiter Stelle gleich groß. Wie beim DDE liegt der Anteil des DDT etwa in der Mitte zwischen denen aus den Gebieten 1 und 2b. Das Lindan ist zwar wie in der Deutschen Bucht größer als HCB, wird aber wie auf der Doggerbank vom α -HCH überragt. HCB hat wie in der Deutschen Bucht mit 4 % den kleinsten Wert.

Für den Vergleich mit weiteren und älteren Daten wurden die Konzentrationsverhältnisse in den Gruppen Σ HHL = HCB + α HCH + Lindan, Σ DDT = DDE + DDD + DDT und Σ CKW = Σ HHL + Σ DDT + PCB-A60 berechnet. Die Abbildungen 25a-c zeigen diese Verhältnisse in der südlichen und zentralen Nordsee. Bei dieser Art der Darstellung sind die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den Gebieten in der räumlichen Auflösung noch klarer ersichtlich.

Die ersten beiden Abbildungen (a,b) verdeutlichen geographisch die oben gemachten Aussagen, während die dritte Abbildung (c) in dieser Zusammenfassung der Gesamtergebnisse neu ist. Aber auch hier werden die oben gemachten Aussagen zum Nord-Süd-Gradienten vor der britischen Küste bestätigt. Das Muster auf der Doggerbank ist wie-

Abb. 25a

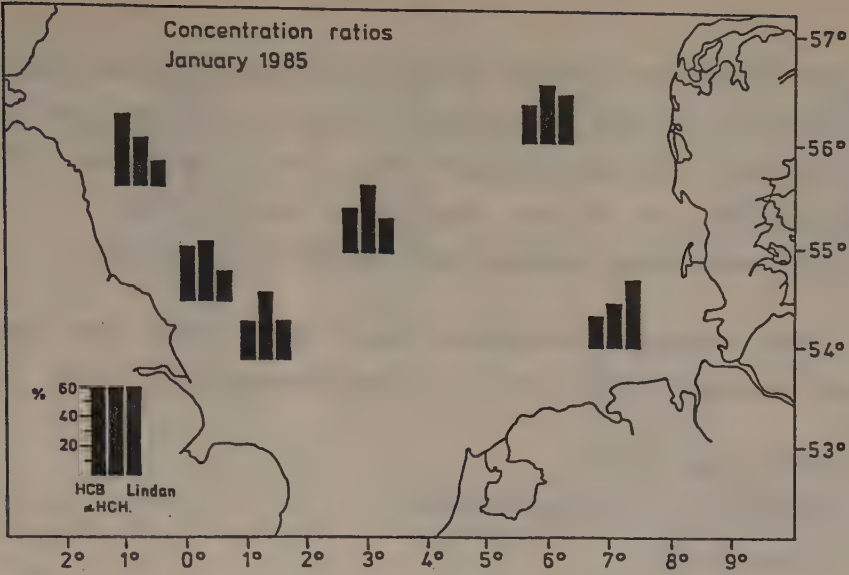


Abb. 25b

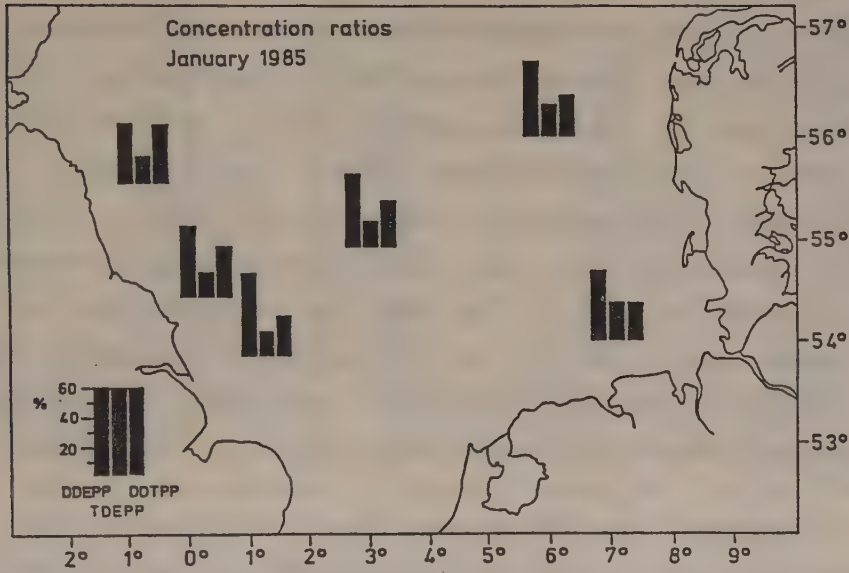
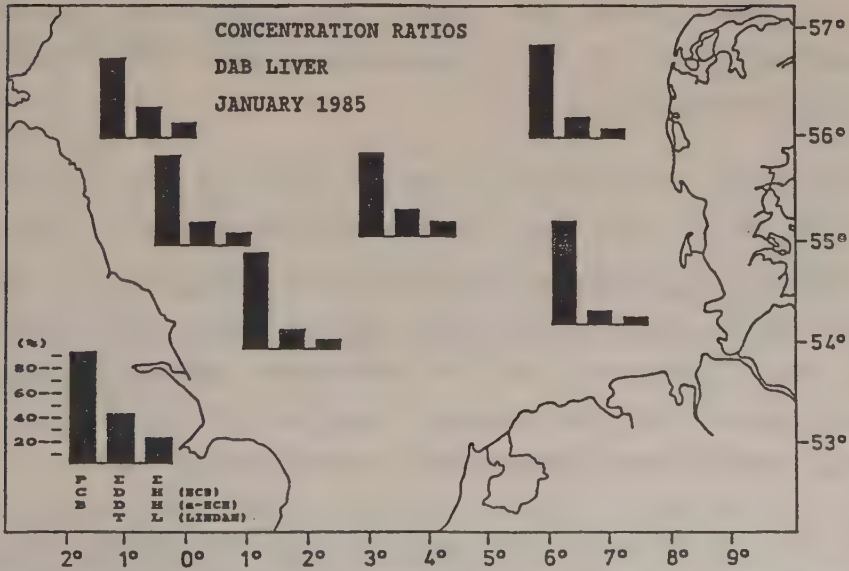


Abb. 25c



der als Überlagerung derer in den drei britischen Regionen denkbar und das Muster vor der dänischen Küste als Überlagerung der in der Deutschen Bucht und der Doggerbank. Der Anteil der PCB ist in dieser Darstellung in allen Regionen sehr groß, da hier die auf Clophen A60 bezogenen Ergebnisse verwendet wurden.

Vom Mai 1985 wurden folgende Stationen für den regionalen Vergleich der Konzentrationsmuster zusammengefaßt (Abb. 22):

26 - 35: Deutsche Bucht

5 - 9: Dänischer Festlandsockel

11 - 16: Doggerbank

17 - 21: Britische Küste

Die mittleren Konzentrationsverhältnisse in diesen Gebieten sind in den Abbildungen 26a-d dargestellt. Das Muster der Konzentrationsverhältnisse in der Deutschen Bucht entspricht grundsätzlich dem im Januar 1985 gefundenen (Abb. 26a und 25a). Eine Ausnahme bilden die DDT-Verbindungen. Während der Anteil des DDD gegenüber DDE größer geworden ist, ist eine drastische Abnahme des DDTs von 6.6 % im Januar auf 2.2 % im Mai zu verzeichnen (s. Kap. 3.2.6). Wieder haben aber CB153 und CB138 mit zusammen fast 50 % den größten Anteil, gefolgt von DDE und DDD. Lindan hat ebenfalls einen größeren Wert als α -HCH und HCB.

Auf den Stationen des dänischen Festlandsockels sind Lindan, α -HCH und HCB etwa in gleicher Größenordnung mit dem DDT (3.1 - 3.9 %), während DDD hier nicht mehr vom DDE überragt wird (Abb. 26b). Nach wie vor bilden CB153 und CB138 die größten Signale, wobei das CB153 von 26.9 auf 29.1 % zugenommen und das CB138 von 22.0 auf 18.1 % abgenommen hat.

Das Konzentrationsverhältnis der Stationen auf der Doggerbank unterscheidet sich von den beiden erstgenannten insbesondere durch geringe PCB- und größere Σ DDT-Anteile (Abb. 26c). DDT, DDD und α -HCH haben hier, verglichen mit den anderen Gebieten, die größten Anteile. DDE liegt mit 19.8 % zwischen CB153 und CB138 und α -HCH ist größer als HCB und Lindan, die mit 3.6, bzw. 3.3 % über den geringsten Konzentrationsanteil verfügen.

Auch auf den Stationen vor der britischen Küste liegt das DDE mit 20.4 % zwischen CB153 und CB138 (Abb. 26d). Im Gegensatz zu den

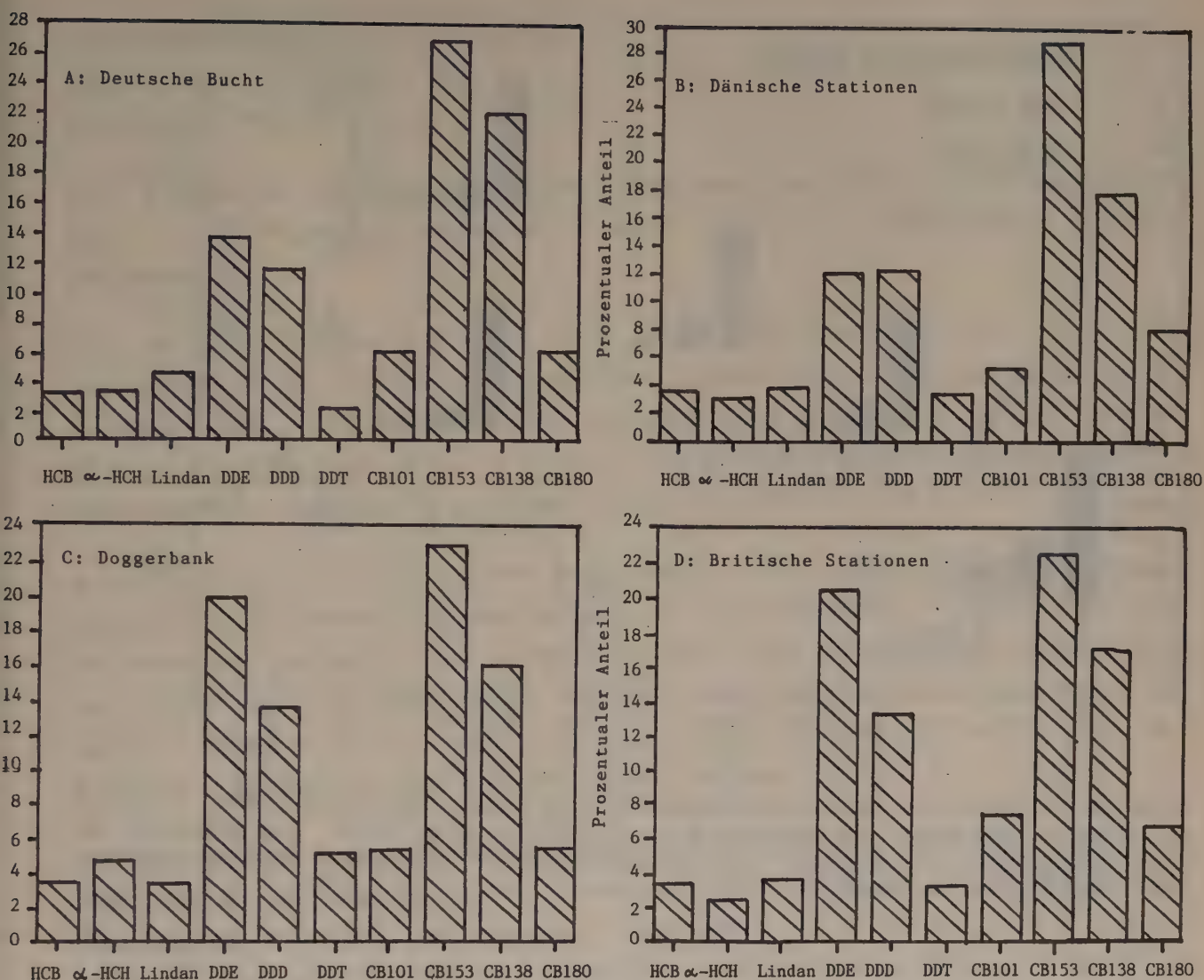


Abb. 26: Mittlere relative CKW-Konzentrationen (bezogen auf die Gesamtkonzentration) in der Leber von Klieschen (Mai 1985) aus den Regionen:

A: Deutsche Bucht

B: nordöstlich der Doggerbank

C: Doggerbank

D: Britische Küste (Süd)

Gebietsabgrenzungen s. Text.

Stationen auf der Doggerbank ist die relative Konzentration von α -HCH geringer als von HCB und Lindan. DDT hat wieder ein verhältnismäßig kleines Signal.

Abgesehen davon ist das Muster vor der britischen Küste etwa mit dem der Doggerbank vergleichbar. Die relativen CKW-Konzentrationen der Stationen des dänischen Festlandsockels lassen sich in einigen Fällen (HCB, Lindan, DDD, DDT, CB101 und CB138) wieder als Überla-

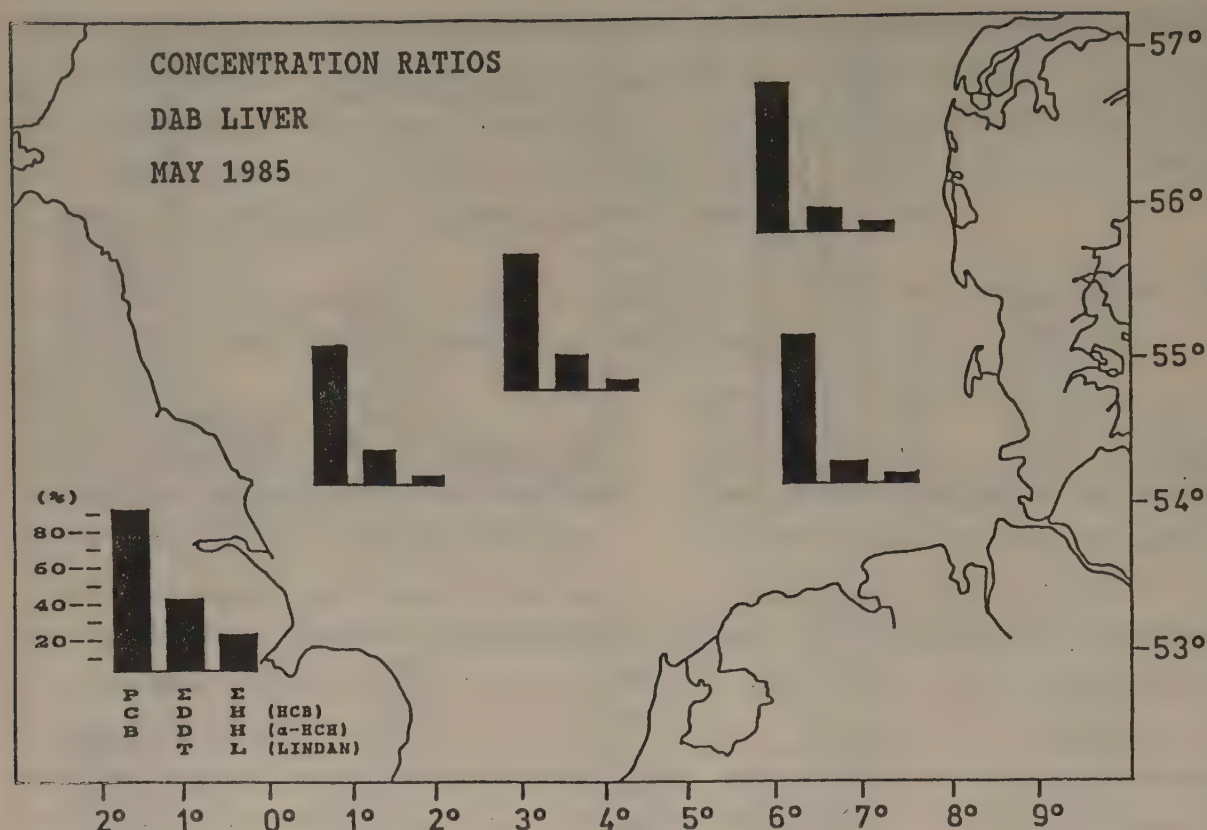


Abb. 27: Mittlere Konzentrationsverhältnisse von Σ HHL (HCB + α -HCH + Lindan) zu Σ DDT (p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT) zu PCB-A60 in der Leber von Klieschen aus verschiedenen Regionen der südlichen und zentralen Nordsee, Mai 1985.

gerung derer von der Doggerbank und der Deutschen Bucht darstellen.

Zum weiteren Vergleich wurden wieder die Konzentrationsverhältnisse der Gruppen Σ CKW = Σ HHL + Σ DDT + PCB-A60 berechnet und in der Abbildung 27 im Bereich der südlichen und zentralen Nordsee dargestellt. Auch aus dieser Abbildung werden die Gemeinsamkeiten zwischen den Regionen Deutsche Bucht und dänischer Festlandssockel und zwischen den Regionen britische Küste und Doggerbank deutlich.

Von den Daten aus dem Januar 1986 wurden zum Vergleich der Konzentrationsmuster drei Gebiete in der südlichen und zentralen Nordsee abgegrenzt und die folgenden Stationen zusammengefaßt (Abb. 13):

Deutsche Bucht: 1 - 13, 64, 66

Doggerbank: 26 - 31

Britische Küste: 20, 21, 48, 49

Die mittleren Konzentrationsverhältnisse der CKW in Klieschenlebern aus diesen Gebieten sind in den Abbildungen 28a-c dargestellt.

Die Chlorbiphenyle 153 und 138 haben mit zusammen 47 % in der Deutschen Bucht den größten Anteil (Abb. 28a). DDE ist wieder am drittgrößten, gefolgt von DDD und DDT, das mit 5.9 % erneut größer als im Mai ist (s. Kap. 3.2.6). Lindan ist wiederum größer als α -HCH und HCB, das mit 3.1 % den kleinsten Anteil hat.

Auch auf den Stationen der Doggerbank (Abb. 28b) entsprechen die Konzentrationsverhältnisse denen vom Januar 1985. Wieder ist DDE am größten, gefolgt von CB153 und DDT, das sogar größer als CB138 ist. DDD ist nur etwa halb so groß wie DDT, α -HCH überragt wiederum Lindan und HCB, das auch in diesem Gebiet mit 4.1 % den geringsten Anteil an der Gesamtkonzentration hat.

In der Region vor der britischen Küste wird der höchste Anteil an DDE (25 %) im Gesamtgebiet gefunden (Abb. 28c). Die relative Konzentration von DDT ist nur noch etwa halb so groß wie auf der Doggerbank und entspricht der von DDD. CB138 ist - wie im Gebiet 3b und 3c vor der britischen Küste im Januar 1985 (Abb. 24e,f) - wesentlich größer als DDD und DDT. Lindan wird nur noch knapp von α -HCH überragt und HCB hat mit 3.0 % auch in diesem Gebiet den kleinsten Konzentrationsanteil.

Die Abbildung 29 zeigt die Konzentrationsverhältnisse von Σ HHL : Σ DDT : PCB-A60 in den drei Regionen. Sie ähneln sehr denen aus den vorherigen Untersuchungen. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem Gebiet vor der britischen Küste und der Doggerbank bei den Anteilen von PCB-A60 und Σ DDT, deren Muster von dem in der Deutschen Bucht unterschieden werden können. Durch den hohen relativen Anteil von α -HCH in Klieschen der Doggerbank ist Σ HHL in diesem Gebiet größer als in den beiden anderen.

Abb. 28 (nächste Seite): Mittlere relative CKW-Konzentrationen (bezogen auf die Gesamtkonzentration) in der Leber von Klieschen (Januar 1986) aus den Regionen:

A: Deutsche Bucht

B: Doggerbank

C: Britische Küste (Süd)

Gebietsabgrenzungen s. Text

3.2.5 Korrelationen der CKW-Konzentrationen mit dem Fettgehalt und untereinander

Zur Überprüfung des Einflusses der Leberfettgehalte auf die regionalen Verteilungen der CKW-Konzentrationen wurden die Korrelationen zwischen den einzelnen chlorierten Substanzen und den Fettgehalten der Klieschenlebern aus dem jeweiligen Gesamtgebiet der Probenahmen berechnet.

Werden nur die auf das Frischgewicht bezogenen Konzentrationen vom Dezember 1984 (Deutsche Bucht) betrachtet, so scheinen die regionalen Einflüsse ein stärkeres Gewicht als die Fettgehalte zu haben. Lediglich das DDE ist signifikant positiv mit dem Fettgehalt korreliert ($P \leq 0.05$).

Bei Bezug auf das Fettgewicht ändert sich das Bild. Hier sind fast alle CKW signifikant negativ mit dem Fettgehalt korreliert. Es wurden außerdem bei den restlichen Substanzen - HCB, DDT und CB180 - negative aber nicht signifikante Korrelationskoeffizienten gemessen.

Trotz regionaler Schwerpunkte der Konzentrationsverteilungen der chlorierten organischen Verbindungen in den Lebern der Klieschen aus der südlichen und zentralen Nordsee im Januar 1985, bestanden bei fast allen gemessenen CKW substanzspezifisch entweder eine signifikant positive Korrelation der frischgewichtsbezogenen oder eine signifikant negative Korrelation der fettgewichtsbezogenen Konzentrationen mit dem Fettgehalt (Tabelle 30). Bei α -HCH und DDE traf beides zu.

Korrelationkoeffizienten von größer 0.4 wurden jedoch nur von HCB und CB101 erreicht. Generell sind die in erhöhten Konzentrationen im östlichen Teil der Nordsee gefundenen CKW signifikant positiv

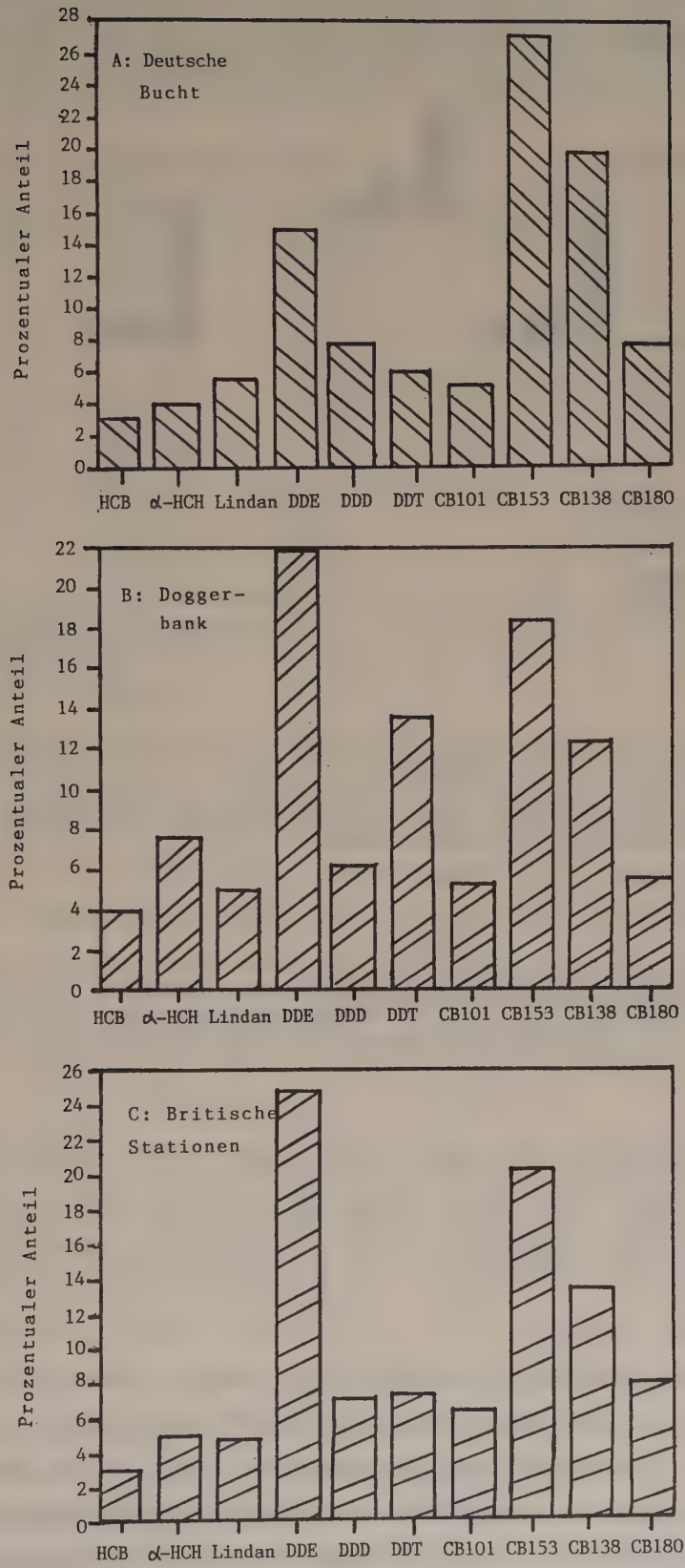


Abb. 28

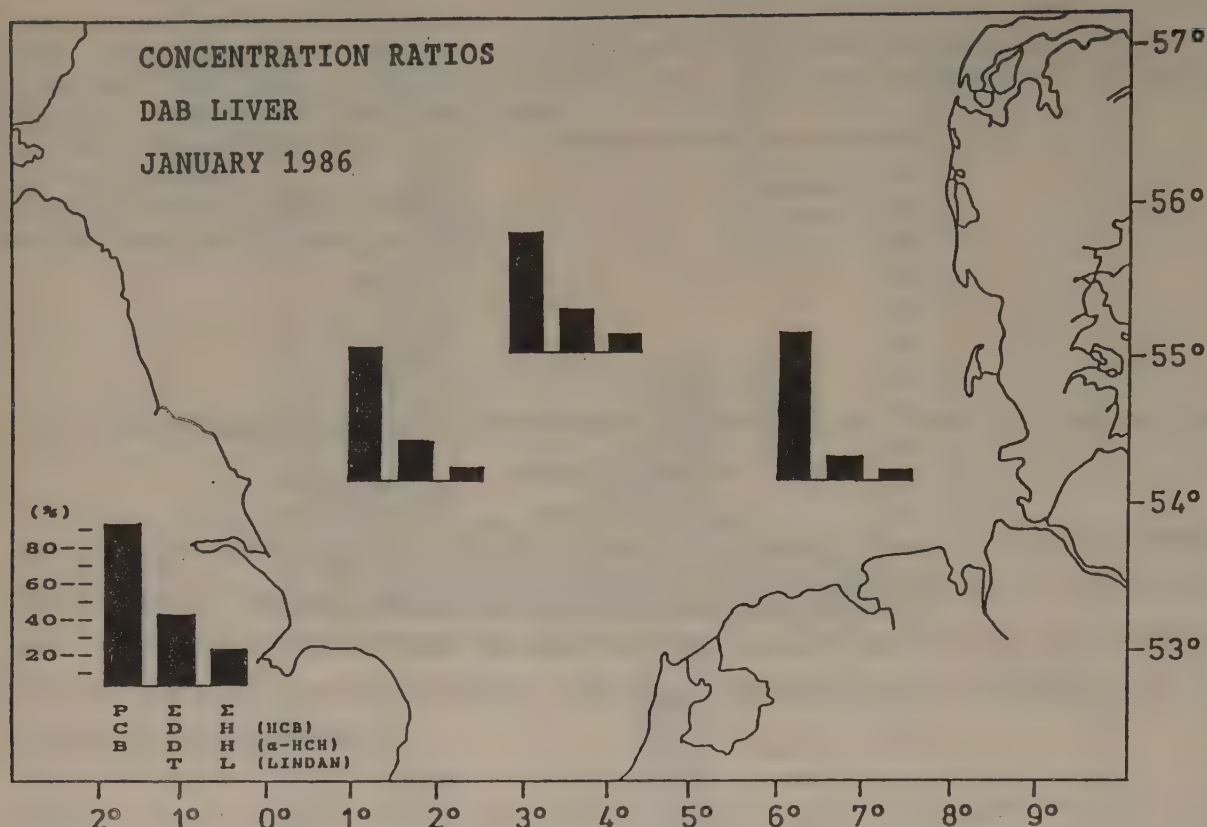


Abb. 29: Mittlere Konzentrationsverhältnisse von ΣHHL (HCB + α-HCH + Lindan) zu ΣDDT (p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT) zu PCB-A60 in der Leber von Klieschen aus verschiedenen Regionen der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1986.

mit dem Fettgehalt korreliert und die erhöht im westlichen Teil gefundenen bei Lipidbezugbezug signifikant negativ mit dem Fettgehalt korreliert.

Die Klieschenlebern vom Mai 1985 haben nur geringe Fettgehalte, aber es bestehen jetzt bei allen gemessenen CKW signifikant positive Korrelationen zwischen dem Fettgehalt und den betreffenden Konzentrationen ($P \leq 0.05$). Die höchsten Signifikanzen wurde bei α-HCH und DDT gefunden ($P \leq 0.001$). Die kleinsten Korrelationskoeffizienten haben die PCB und Lindan, deren regionale Differenzierung der absoluten Konzentrationen am deutlichsten ist. Bei Bezug auf das Fettgewicht wurden bei allen CKW mit Ausnahme vom DDT negative nicht signifikante Korrelationskoeffizienten für die Beziehung Fettgehalt-Schadstoffkonzentration gefunden.

Tabelle 30:

Korrelationen der Schadstoffkonzentrationen mit dem Fettgehalt in den Lebern von Klieschen aus dem Gesamtbereich der südlichen und zentralen Nordsee (s. Tab. A-18), Januar 1985. Bezug der Konzentrationen auf das Leberfrischgewicht und das Leberfett.

CKW	FRISCHGEWICHT		FETTGEWICHT	
	r	P ≤	r	P ≤
HCB	0.523	0.001	0.065	n.s.
α-HCH	0.345	0.05	-0.341	0.05
Lindan	0.182	n.s.	-0.309	0.05
p,p'-DDE	0.328	0.05	-0.386	0.05
p,p'-DDD	0.214	n.s.	-0.313	0.05
p,p'-DDT	0.329	0.05	-0.144	n.s.
Σ DDT	0.330	0.05	-0.298	n.s.
CB 101	0.530	0.001	-0.095	n.s.
CB 153	0.230	n.s.	-0.362	0.05
CB 138	0.214	n.s.	-0.322	0.05
CB 180	0.278	n.s.	-0.262	n.s.
PCB	0.242	n.s.	-0.344	0.05

r : Korrelationskoeffizient

P : Signifikanzniveau

n.s. = nicht signifikant

Bei einem mittleren Fettgehalt, der etwa dem im Januar 1985 beobachteten entspricht, bestanden im Januar 1986 bei den frischgewichtsbezogenen Konzentrationen nur bei α-HCH und DDT signifikant positive Korrelationen mit dem Lipidanteil ($P \leq 0.05$). Dies ist Folge der beobachteten hohen Fettgehalte in Klieschenlebern küstenferner Stationen und den relativ größten Konzentrationen von α-HCH und DDT auf den Stationen der Doggerbank.

Bei Lipidbezug wurden wieder hauptsächlich negative jedoch nicht signifikante Korrelationskoeffizienten gefunden. Nur CB101 war bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % negativ mit dem Fettgehalt korreliert.

Die Korrelationskoeffizienten der frischgewichtsbezogenen CKW-Konzentrationen untereinander und die zugehörigen Signifikanzen für den gesamten Bereich der Deutschen Bucht (Dezember 1984) sind in Tabelle 31 angegeben. Mit Ausnahme des Zusammenhanges zwischen HCB und DDT, sowie HCB und den PCB wurden in allen Fällen signifikante Korrelationen ($P \leq 0.05$) zwischen den absoluten Konzentrationen gefunden. Die Verteilungen der einzelnen PCB waren untereinander

ausnahmslos hochsignifikant ($P \leq 0.001$) korreliert. Außerdem fallen hohe Korrelationskoeffizienten ($r > 0.7$) zwischen α -HCH und Lindan und DDD, sowie zwischen DDE und den PCB auf. Gering sind die Korrelationen ($r < 0.4$) - neben den bereits oben erwähnten - zwischen HCB und DDE, α -HCH und DDT, sowie zwischen Lindan und DDE und CB180.

Die Korrelationen der DDT-Verbindungen untereinander sind meist schlechter als zu den anderen CKW. Während DDE und DDT gut mit den PCB korrelieren, besteht beim DDD ein stärkerer Zusammenhang mit HCB, α -HCH und Lindan, die auch nur schlecht mit den PCB korrelieren. Am stärksten ausgeprägt ist dies - wie schon oben erwähnt - beim HCB.

Bei Bezug auf das Fettgewicht (Tabelle 31) werden fast ausnahmslos höhere Korrelationskoeffizienten gefunden. Die bei den Frischgewichtsdaten beobachteten Zusammenhänge werden hier bestätigt. Sehr gute Korrelationen ($r > 0.9$) bestehen zwischen α -HCH und Lindan und DDD. Bessere Korrelationen als bei frischgewichtsbezug wurden von DDE und DDT mit den PCB ermittelt. Zwischen HCB und DDT sowie CB153 und CB180 bestehen wiederum keine signifikanten Korrelationen.

Zusammenfassend deuten sich zwei unterscheidbare Verteilungen der CKW in der Deutschen Bucht an. Einerseits scheint ein Zusammenhang zwischen DDE, DDT und den PCB und andererseits zwischen HCB, α -HCH, Lindan und DDD zu bestehen. Insbesondere HCB ist gut von den Erstgenannten unterscheidbar.

Die Korrelationskoeffizienten der auf Frisch- und Fettgewicht bezogenen CKW-Konzentrationen vom Januar 1985 sind mit den zugehörigen Signifikanzen der Tabelle 31 zu entnehmen. Es bestehen hier keine großen Unterschiede zwischen den frisch- und fettgewichtsbezogenen Daten. Bei letzteren sind die positiven Korrelationen in der Regel stärker ausgeprägt.

Wie aus den regionalen Verteilungen erwartet, bestehen zwischen den einzelnen Chlorbiphenylen und zwischen Lindan und den PCB gute Korrelationen. Außerdem sind die PCB zum Teil mit den DDT-Verbindungen, insbesondere mit dem DDD, signifikant korreliert, letzteres jedoch nicht mit Lindan .

Tabelle 31:

Korrelationen der CKW-Konzentrationen untereinander in den Lebern der Klieschen aus der Deutschen Bucht, Dezember 1984 (A, Tab. A-17), und aus der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1985 (B, Tab. A-18). Bezug der Konzentrationen auf das Leberfrischgewicht (rechts oben) und das Leberfett (links unten).

CKW		HCB	α -HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	CB101	CB153	CB138	CB180
A:											
HCB	r =		0.668	0.485	0.392	0.621	0.172	0.497	0.285	0.320	0.273
	P ≤		0.001	0.01	0.05	0.001	n.s.	0.01	n.s.	n.s.	n.s.
α -HCH	r =	0.680		0.848	0.412	0.836	0.367	0.460	0.434	0.460	0.419
	P ≤	0.001		0.001	0.05	0.001	0.05	0.01	0.01	0.01	0.05
Lindan	r =	0.544	0.922		0.327	0.697	0.455	0.492	0.406	0.506	0.396
	P ≤	0.001	0.001		0.05	0.001	0.01	0.01	0.05	0.01	0.05
p,p'-DDE	r =	0.409	0.513	0.457		0.401	0.403	0.566	0.755	0.701	0.649
	P ≤	0.05	0.01	0.01		0.05	0.05	0.001	0.001	0.001	0.001
p,p'-DDD	r =	0.605	0.906	0.838	0.561		0.495	0.638	0.534	0.555	0.504
	P ≤	0.001	0.001	0.001	0.001		0.01	0.001	0.001	0.001	0.01
p,p'-DDT	r =	0.217	0.529	0.560	0.449	0.637		0.544	0.623	0.649	0.568
	P ≤	n.s.	0.001	0.001	0.01	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
CB 101	r =	0.484	0.585	0.579	0.698	0.735	0.621		0.834	0.892	0.688
	P ≤	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001
CB 153	r =	0.298	0.573	0.561	0.791	0.699	0.692	0.895		0.944	0.867
	P ≤	n.s.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001
CB 138	r =	0.330	0.593	0.611	0.761	0.700	0.703	0.922	0.968		0.838
	P ≤	0.05	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001
CB 180	r =	0.256	0.567	0.549	0.680	0.669	0.690	0.775	0.902	0.890	
	P ≤	n.s.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
B:											
HCB	r =		0.499	-0.215	0.628	0.614	0.810	0.476	-0.028	-0.079	0.057
	P ≤		0.001	n.s.	0.001	0.001	0.001	0.01	n.s.	n.s.	n.s.
α -HCH	r =	0.430		-0.037	0.525	0.135	0.340	-0.013	-0.012	-0.077	0.214
	P ≤	0.01		n.s.	0.001	n.s.	0.05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Lindan	r =	-0.313	-0.009		-0.154	-0.087	-0.214	0.324	0.747	0.800	0.461
	P ≤	0.05	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.	0.05	0.001	0.001	0.01
p,p'-DDE	r =	0.459	0.500	-0.098		0.687	0.744	0.426	0.293	0.196	0.408
	P ≤	0.01	0.001	n.s.		0.001	0.001	0.01	n.s.	n.s.	0.01
p,p'-DDD	r =	0.372	0.110	0.148	0.712		0.840	0.737	0.703	0.443	0.421
	P ≤	0.05	n.s.	n.s.	0.001		0.001	0.001	0.001	0.01	0.01
p,p'-DDT	r =	0.660	0.283	-0.228	0.742	0.817		0.562	0.102	0.041	0.125
	P ≤	0.001	n.s.	n.s.	0.001	0.001		0.001	n.s.	n.s.	n.s.
CB 101	r =	0.081	-0.306	0.332	0.229	0.679	0.401		0.632	0.636	0.505
	P ≤	n.s.	n.s.	0.05	n.s.	0.001	0.01		0.001	0.001	0.001
CB 153	r =	-0.245	-0.050	0.730	0.313	0.535	0.089	0.628		0.968	0.838
	P ≤	n.s.	n.s.	0.001	0.05	0.001	n.s.	0.001		0.001	0.001
CB 138	r =	-0.282	-0.112	0.784	0.224	0.489	0.032	0.663	0.962		0.773
	P ≤	n.s.	n.s.	0.001	n.s.	0.01	n.s.	0.001	0.001		0.001
CB 180	r =	-0.162	0.144	0.444	0.402	0.472	0.132	0.437	0.848	0.775	
	P ≤	n.s.	n.s.	0.01	0.01	0.01	n.s.	0.01	0.001	0.001	

r : Korrelationskoeffizient

P : Signifikanzniveau

n.s. = nicht signifikant

Die einzige signifikant negative Korrelation besteht bei Frischgewichtsbezug zwischen Lindan und HCB. Letzteres wiederum ist mit α -HCH und den DDT-Verbindungen korreliert, während α -HCH mit DDE und DDT, nicht aber mit DDD, in Übereinstimmung ist. Untereinander sind die DDT-Verbindungen, trotz der oben dargestellten unterschiedlichen Verteilung, gut korreliert.

Insgesamt werden die oben beobachteten unterscheidbaren Verteilungen der Konzentrationen in Klieschen aus der südlichen und zentralen Nordsee durch die Analyse des gemeinsamen Auftretens erhärtet. Unterschieden werden können auf der einen Seite Lindan und die PCB und auf der anderen Seite HCB und α -HCH. Die DDT-Verbindungen nehmen eine Mittelstellung ein mit einer Tendenz von DDE und DDT zur Gruppe von HCB und α -HCH und von DDD zur Gruppe der PCB und Lindan.

Der Vergleich der frisch- und fettgewichtsbezogenen Daten vom Mai 1985 ergibt, daß bei den ersteren größere Korrelationskoeffizienten erzielt werden (Tabelle 32). In diesem Fall sind alle CKW signifikant positiv miteinander korreliert ($P \leq 0.01$). Eine Ursache dafür ist sicherlich die gute Korrelation aller frischgewichtsbezogenen Konzentrationen mit dem Fettgehalt.

Nur die CKW, die bei Fettgewichtsbezug schon hohe Korrelationskoeffizienten untereinander haben, wie z. B. die PCB, haben keine größeren bei Frischgewichtsbezug. Hier liegt eine Gemeinsamkeit des Auftretens vor, die nicht vom Fettgehalt beeinflusst ist. Außerdem werden zwischen den PCB und HCB und Lindan bei Fettgewichtsbezug, auf den auch die folgenden Aussagen basieren, Korrelationskoeffizienten von größer als 0.8 gefunden. Am wenigsten sind die PCB mit α -HCH und DDT korreliert, die wiederum untereinander kein Gleichverhalten zeigen. DDT ist, außer mit CB 101, mit keinem anderen Stoff korreliert.

HCB und Lindan sind dagegen gut miteinander korreliert, außerdem zeigt HCB mit DDE und DDD gute Übereinstimmung. DDE und DDD sind ebenfalls gut miteinander korreliert, beide, insbesondere das DDD, aber nicht mit DDT.

Tabelle 32:

Korrelationen der CKW-Konzentrationen untereinander in den Lebern der Klieschen aus der südlichen und zentralen Nordsee, Mai 1985 (A, Tab. A-19) und Januar 1986 (B, Tab. A-20). Bezug der Konzentrationen auf das Leberfrischgewicht (links unten) und das Leberfett (rechts oben).

CKW		HCB	α -HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	CB101	CB153	CB138	CB180
A:											
HCB	r =		0.562	0.803	0.857	0.777	0.363	0.916	0.908	0.907	0.904
	P ≤		0.05	0.001	0.001	0.001	n.s.	0.001	0.001	0.001	0.001
α -HCH	r =	0.844		0.441	0.527	0.560	-0.053	0.339	0.516	0.494	0.452
	P ≤	0.001		n.s.	0.05	0.05	n.s.	n.s.	0.05	0.05	n.s.
Lindan	r =	0.811	0.760		0.588	0.629	0.231	0.805	0.913	0.930	0.840
	P ≤	0.001	0.001		0.05	0.01	n.s.	0.001	0.001	0.001	0.001
p,p'-DDE	r =	0.935	0.836	0.665		0.824	0.377	0.772	0.647	0.685	0.656
	P ≤	0.001	0.001	0.01		0.001	n.s.	0.001	0.01	0.01	0.01
p,p'-DDD	r =	0.901	0.870	0.681	0.927		-0.066	0.581	0.647	0.626	0.694
	P ≤	0.001	0.001	0.01	0.001		n.s.	0.05	0.01	0.01	0.01
p,p'-DDT	r =	0.742	0.689	0.750	0.754	0.615		0.595	0.364	0.409	0.300
	P ≤	0.001	0.01	0.001	0.001	0.01		0.01	n.s.	n.s.	n.s.
CB 101	r =	0.916	0.620	0.820	0.810	0.714	0.750		0.890	0.923	0.832
	P ≤	0.001	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001	0.001
CB 153	r =	0.874	0.774	0.973	0.732	0.724	0.789	0.891		0.980	0.964
	P ≤	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.001
CB 138	r =	0.877	0.768	0.981	0.745	0.724	0.812	0.896	0.992		0.917
	P ≤	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001
CB 180	r =	0.835	0.664	0.910	0.695	0.678	0.739	0.894	0.968	0.946	
	P ≤	0.001	0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	
B:											
HCB	r =		0.741	0.915	0.814	0.893	0.694	0.466	0.775	0.768	0.652
	P ≤		0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	n.s.	0.01	0.01	0.05
α -HCH	r =	0.787		0.508	0.677	0.515	0.966	-0.168	0.290	0.237	0.186
	P ≤	0.001		n.s.	0.01	n.s.	0.001	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Lindan	r =	0.915	0.558		0.737	0.918	0.424	0.660	0.916	0.919	0.779
	P ≤	0.001	0.05		0.01	0.001	n.s.	0.05	0.001	0.001	0.001
p,p'-DDE	r =	0.831	0.833	0.703		0.846	0.602	0.374	0.637	0.615	0.566
	P ≤	0.001	0.001	0.01		0.001	0.05	n.s.	0.05	0.05	0.05
p,p'-DDD	r =	0.869	0.522	0.894	0.749		0.470	0.646	0.880	0.895	0.770
	P ≤	0.001	n.s.	0.001	0.01		n.s.	0.05	0.001	0.001	0.01
p,p'-DDT	r =	0.763	0.972	0.506	0.776	0.482		-0.223	0.211	0.168	0.102
	P ≤	0.01	0.001	n.s.	0.01	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
CB 101	r =	0.441	-0.121	0.614	0.192	0.577	-0.133		0.775	0.813	0.810
	P ≤	n.s.	n.s.	0.05	n.s.	0.05	n.s.		0.01	0.001	0.001
CB 153	r =	0.779	0.350	0.917	0.533	0.863	0.288	0.677		0.991	0.939
	P ≤	0.01	n.s.	0.001	0.05	0.001	n.s.	0.01		0.001	0.001
CB 138	r =	0.746	0.254	0.903	0.471	0.878	0.205	0.747	0.984		0.913
	P ≤	0.01	n.s.	0.001	n.s.	0.001	n.s.	0.01	0.001		0.001
CB 180	r =	0.679	0.281	0.777	0.414	0.752	0.209	0.635	0.935	0.900	
	P ≤	0.01	n.s.	0.01	n.s.	0.01	n.s.	0.05	0.001	0.001	

r : Korrelationskoeffizient

P : Signifikanzniveau

n.s. = nicht signifikant

Insgesamt ist die Auftrennung in Gruppen nicht so klar wie im Januar 1985. Als zu einer Gruppe gehörig können die PCB, Lindan und auch HCB betrachtet werden. DDE und DDD zeigen gemeinsames Verhalten und sind durch die gute Übereinstimmung mit HCB nicht deutlich von der ersten Gruppe verschieden. Klar unterscheidbar davon sind nur α -HCH und DDT.

Ein Vergleich der auf das Frisch- und Fettgewicht bezogenen Korrelationskoeffizienten der CKW-Konzentrationen vom Januar 1986 ergibt nur geringe Unterschiede zwischen beiden Bezugsarten (Tabelle 32). Es bestehen gute bis sehr gute Übereinstimmungen zwischen den einzelnen PCB, wobei jeweils zwischen CB101 und den anderen Chlorbiphenylen etwas niedrigere Koeffizienten gefunden werden. Weitere sehr gute Korrelationen bestehen zwischen den PCB, Lindan und DDD.

Auch Lindan und DDD haben untereinander Koeffizienten um den Wert 0.9. Desweiteren sind beide sehr gut mit HCB korreliert. Dessen Verteilung ist mit fast allen anderen Stoffen - außer CB101 - in guter Übereinstimmung. Sehr gut korreliert sind auch α -HCH und DDT ($r = 0.97$), die beide nicht mit den PCB, Lindan und DDD verknüpft sind.

DDE stimmt am besten mit HCB überein, es wurden aber auch große Gemeinsamkeiten mit α -HCH, Lindan, DDD und DDT gefunden. Die Korrelationskoeffizienten mit den PCB sind z. T. nicht signifikant.

Aus der Verteilung der Korrelationskoeffizienten ergeben sich zwei unterscheidbare Chlorkohlenwasserstoffgruppen. Zu der ersten Gruppe gehören die PCB, Lindan und DDD, zu der zweiten α -HCH und DDT. HCB und DDE nehmen eine Mittelstellung ein und können keiner der beiden Gruppen zugeordnet werden.

3.2.6 Vergleich der Meßfahrten - Saisonale Einflüsse

Für den Vergleich der Chlorkohlenwasserstoffkonzentrationen in den Lebern der Klieschen, die vom 12. - 21. Dezember 1984 und vom 3. - 12. Januar 1985 im Gebiet der Deutschen Bucht gefangen wurden, wurden die Stationen 1 - 6 und 36 - 45 vom Januar verwendet. Wie schon oben erwähnt sind die mittleren Konzentrationsverhältnisse der CKW in beiden Monaten in guter Übereinstimmung (Abbildungen 23

und 24a). Der Vergleich der absoluten Konzentrationen und der Fettgehalte ist in Tabelle 33 enthalten.

Tabelle 33:

Vergleich der CKW-Konzentrationen in Lebern von Kliesen aus der Deutschen Bucht, Januar 1985 (n = 16 Stationen) und Dezember 1984 (n = 36 Stationen). Angaben in $\mu\text{g/kg}$ Leberfrischgewicht (A) und Leberfett (B). Test auf Signifikanz der Unterschiede mittels U-Test (s. Kap. 2.8).

Substanz	JANUAR 1985					DEZEMBER 1984					U-TEST
	Min	Median	Max	Mittelw.	V (%)	Min	Median	Max	Mittelw.	V (%)	P ≤ x
A:											
HCB	7	12	16	12	23.7	2	8	18	9	43.6	0.005
α -HCH	9	16	23	16	26.2	6	16	31	17	35.7	n.s.
Lindan	14	25	36	25	24.6	11	27	43	26	34.7	n.s.
ppDDE	25	39	65	40	22.9	26	49	86	49	29.9	0.05
ppDDD	11	23	32	22	25.6	8	21	38	23	31.7	n.s.
ppDDT	12	20	44	24	45.0	1	12	29	12	56.0	0.001
Σ DDT	59	85	139	86	24.1	52	79	148	83	27.4	n.s.
CB 101	16	27	41	27	24.9	13	24	56	27	36.2	n.s.
CB 153	66	88	139	91	21.8	46	99	201	104	31.7	n.s.
CB 138	54	73	120	77	21.9	41	89	200	95	33.9	0.05
CB 180	16	22	52	25	39.2	10	21	70	24	48.8	n.s.
PCB	477	597	1037	641	24.8	323	709	1570	740	33.5	n.s.
B:											
HCB	43	72	91	71	19.4	8	37	94	41	46.5	0.001
α -HCH	72	96	117	96	14.6	33	77	212	83	47.7	0.05
Lindan	100	155	188	151	17.2	52	116	314	124	45.1	0.01
ppDDE	187	238	331	239	16.5	127	230	376	229	28.0	n.s.
ppDDD	78	136	207	136	24.8	36	94	299	109	45.0	0.005
ppDDT	72	141	242	141	36.9	5	51	181	56	62.3	0.001
Σ DDT	390	506	708	516	16.8	238	371	818	394	31.6	0.001
CB 101	86	162	227	162	22.9	59	115	259	126	39.1	0.005
CB 153	405	509	768	552	19.9	160	461	1084	492	35.8	n.s.
CB 138	302	457	663	467	21.1	225	407	1029	449	38.4	n.s.
CB 180	82	136	287	150	34.7	43	97	377	113	56.9	0.01
PCB	2795	3629	5737	3893	21.3	1480	3189	8303	3513	38.4	n.s.
Fett (%)	12.1	17.5	20.8	16.6	17.3	12.7	21.8	30.6	22.9	20.7	0.001

V : Variationskoeffizient
n.s. = nicht signifikant

Der mittlere Fettgehalt ist im Januar hoch signifikant niedriger

($P \leq 0.001$, U-Test) als im Dezember. Trotzdem sind nur die Konzentrationen von DDE und CB138 ebenfalls signifikant niedriger, die von HCB und DDT signifikant höher als im Dezember. Bei Fettgehaltsbezug sind bis auf DDE, CB153, CB138 und damit PCB-A60 alle Konzentrationen signifikant größer als im Dezember. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den oben häufig beobachteten negativen Korrelationen zwischen den auf das Fettgewicht bezogenen Konzentrationen und dem Leberfettgehalt.

Im Vergleich zu den Messungen vom Januar 1985 sind im Mai 1985 weniger Stationen untersucht worden. Es fehlen insbesondere Daten vom 55. und 56. Breitengrad vor der britischen Küste. Da gerade dort hohe Konzentrationen von HCB, α -HCH, DDE und DDT in Klieschenlebern gefunden wurden, können Unterschiede in der Verteilung u. a. durch das Fehlen dieser Stationen im Mai 1985 bedingt sein. Außerdem sind zumindest die auf das Leberfrischgewicht bezogenen Konzentrationen gut mit dem Fettgehalt korreliert und damit in den Gebieten hoch, in denen auch der Fettgehalt hoch ist.

Die Ergebnisse der Verteilungen von Lindan und den PCB im Januar mit niedrigen Konzentrationen vor der britischen Küste und auf küstenfernen Stationen konnten dagegen durch die Resultate vom Mai 1985 bestätigt werden. HCB, α -HCH und die DDT-Verbindungen zeigen dagegen Abweichungen gegenüber den Ergebnissen vom Januar, die insbesondere als veränderte Konzentrationsverhältnisse der CKW untereinander erscheinen.

Während im Januar 1985 das DDT immer einen höheren oder zumindest gleichhohen Anteil wie das DDD in allen Regionen der südlichen und zentralen Nordsee erreichte (Abb. 24), ist dieser Anteil im Mai 1985 wesentlich niedriger. Das DDD entspricht besonderes auf den dänischen Stationen fast der Höhe des DDE (Abb. 26b). Trotzdem wurde wie im Januar 1985 in den vier untersuchten Gebieten der höchste DDT-Anteil (und auch die höchsten absoluten DDT-Konzentrationen) auf den Stationen der Doggerbank und der niedrigste in der Deutschen Bucht gefunden (Abb. 26a,c).

Auch die Verteilungen von DDE und DDD in den Klieschenlebern entsprechen in den vier Gebieten denen vom Januar 1985 mit höheren DDE-Anteilen auf den westlichen Stationen und höheren DDD-Anteilen auf den östlichen Stationen (Abb. 26). Daraus ergibt sich, daß

trotz der Unterschiede der absoluten Konzentrationsverteilungen und der Unterschiede im Verhältnis der Konzentrationen der DDT-Verbindungen zueinander das prinzipielle Muster der Verteilung dieser drei Verbindungen im Januar und Mai 1985 fast gleich ist.

Bei dem Vergleich der Verteilungen von HCB, α -HCH und Lindan von Januar 1985 und Mai 1985 wird besonders in dem Gebiet vor der britischen Küste im Mai eine Zunahme von HCB gegenüber α -HCH deutlich (Abb. 26d). Der niedrigste HCB-Anteil liegt aber nach wie vor in der Deutschen Bucht. α -HCH und Lindan haben, mit Ausnahme der westlichsten Stationen, wieder eine ähnliche Verteilung wie im Januar 1985 (Abb. 24 u. 26), d. h., daß - mit Ausnahme des Gebiets vor der britischen Küste - die im Januar gefundenen Verteilungen von HCB, α -HCH und Lindan durch die Ergebnisse vom Mai bestätigt werden.

Wie schon oben erwähnt, bestehen auch gute Übereinstimmungen zwischen den Verteilungen von Σ HHL, Σ DDT und PCB-A60, bei einer leichten Zunahme von Σ DDT gegenüber Σ HHL im Mai (Abb. 25 u. 27). Die stärkste Abweichung der Daten vom Mai 1985 gegenüber Januar 1985 ist der wesentlich geringere Leberfettgehalt, der auch für die anderen Abweichungen mit verantwortlich sein kann (s. u.), und die damit verbundenen geringen Frischgewichtskonzentrationen der CKW.

Ein Vergleich der auf das Fettgewicht bezogenen absoluten Konzentrationen im Gesamtgebiet mit den Daten vom Januar 1985 zeigt jedoch nur in denjenigen Fällen Unterschiede, die bereits diskutiert wurden: Geringere mittlere Konzentrationen von DDT und α -HCH und eine höhere mittlere Konzentration von DDD im Mai 1985.

Insgesamt werden die Ergebnisse vom Januar 1985 zur Verteilung der CKW in Klieschen der südlichen und zentralen Nordsee durch die Ergebnisse vom Mai 1985, besonders bei Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse in den unterschiedlichen Regionen, grundsätzlich bestätigt.

Obwohl die durchschnittlichen Fettgehalte der Klieschenlebern in den Monaten Januar 1985 und Januar 1986 im Gesamtgebiet die gleiche Größenordnung haben, sind die Konzentrationen der CKW 1986 nur

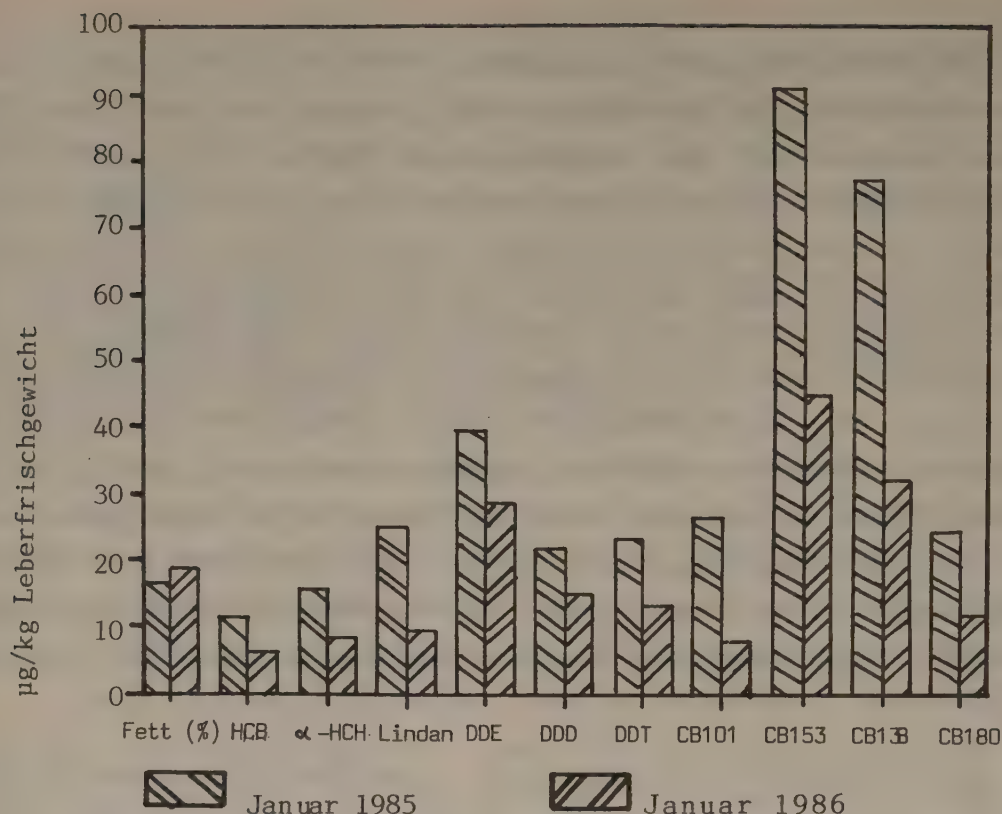


Abb. 30: Vergleich der mittleren CKW-Konzentrationen in den Lebern von Klieschen aus der Deutschen Bucht, Januar 1985 (n = 16 Stationen) und Januar 1986 (n = 6 Stationen).

ein halb bis ein Drittel so groß wie 1985 (Tabellen A-18 und A-20, Abb. 30). Der Vergleich der auf das Fettgewicht bezogenen Resultate vom Mai 1985 (Tabelle A-19) mit denen vom Januar 1986 ergibt einen ähnlichen Unterschied.

Um auszuschließen, daß dieser Sachverhalt durch eine fehlerhafte Analytik verursacht sein könnte, wurden die Ergebnisse gleichzeitig aufbereiteter und gaschromatographisch gemessener Proben vom Mai 1985 und Januar 1986 miteinander verglichen. Die Spannweiten und Mittelwerte der Konzentrationen auf der Grundlage des Fettgehaltes dieses einheitlichen Probendurchganges sind in Tabelle 34 enthalten.

Beim statistischen Vergleich (U-Test) der CKW-Konzentrationen beider Monate (Lipidbezug) wurden, außer bei α -HCH, hochsignifikante Unterschiede ($P \leq 0.005$) festgestellt (Tabelle 34). Die Konzentrationsverteilungen sind dabei, außer beim DDT, im Mai höher als im Januar. Die geringen Konzentrationen der CKW in den

Klieschenlebern vom Januar 1986 scheinen deshalb nicht auf Meßfehler zurückführbar zu sein.

Tabelle 34:

Vergleich der CKW-Konzentrationen in Lebern von Klieschen aus der südlichen und zentralen Nordsee, Mai 1985 (n = 10 Stationen) und Januar 1986 (n = 7 Stationen), die gemeinsam aus einer Probenaufbereitungsserie am Gaschromatographen gemessen wurden. Angaben in µg/kg Leberfett. Test auf Signifikanz der Unterschiede mittels U-Test (s. Kap. 2.8).

Substanz	M A I 1 9 8 5			J A N U A R 1 9 8 6			U-TEST
	Min	Max	Mittelw.	Min	Max	Mittelw.	P ≤ x
HCB	52	107	81	30	70	40	0.005
α-HCH	34	95	59	36	72	57	n.s.
Lindan	71	191	112	25	106	53	0.005
ppDDE	241	623	426	104	211	167	0.005
ppDDD	220	542	368	42	169	89	0.005
ppDDT	0	77	31	69	113	95	0.005
ΣDDT	505	1165	825	257	474	350	0.005
CB 101	96	300	172	17	75	38	0.005
CB 153	435	763	640	88	415	225	0.005
CB 138	350	685	500	62	328	161	0.005
CB 180	90	264	185	32	112	62	0.005
PCB	2917	5623	4418	604	2815	1489	0.005

Durch die Abweichungen von α-HCH und DDT werden andererseits die oben beschriebenen Unterschiede zwischen Januar 1985 und Mai 1985 bestätigt. Es wurde beim Vergleich dieser beiden Monate eine starke Abnahme von α-HCH und insbesondere DDT bei gleichzeitiger Zunahme von DDD im Frühjahr festgestellt. Auch in der Tabelle 34 ist das DDD im Mai 1985 etwa vierfach höher als im Januar 1986, während die anderen CKW, mit Ausnahme von α-HCH und DDT, nur etwa dreifach höher sind. Die Unterschiede der α-HCH-, DDD- und DDT-Konzentrationen im Januar 1985 und Mai 1985 sind nach diesen Ergebnissen ebenfalls nicht auf eine fehlerhafte Analytik zurückzuführen.

Bei der weiteren Gegenüberstellung der beiden Januarreisen muß berücksichtigt werden, daß 1986 keine Proben aus dem Gebiet der nördlichen britischen Küste und dem 56. Breitengrad vor der dani-

schen Küste untersucht wurden. Trotz der generell geringeren Konzentrationen wurden 1986 wie 1985 signifikant erhöhte PCB-, Lindan- und DDD-Konzentrationen im östlichen gegenüber dem westlichen Teil des Untersuchungsgebietes gefunden. Auch die DDT-Konzentrationen auf den Stationen der offenen See waren gegenüber denen in küstennähe wiederum erhöht.

Die Konzentrationsverhältnisse stimmen in den entsprechenden Regionen in beiden Jahren gut überein. In der Deutschen Bucht ist der Anteil des DDTs im Januar 1986, im Gegensatz zu dem vom Mai 1985, wieder fast so groß wie der vom DDD (Abb. 28a). Auf der Doggerbank ist er am drittgrößten und übertrifft damit den vom Januar 1985 (Abb. 28b und 24c). Vor der britischen Küste ist er - wie in der Deutschen Bucht - etwas niedriger als im Vorjahr (Abb. 28c und 24d-f). Diese geringen Abweichungen, die auch beim Verhältnis vom HCB : α -HCH : Lindan beobachtet wurden, liegen im Rahmen der in den Regionen beobachteten Schwankungsbreiten.

Die größten Konzentrationsanteile von α -HCH und DDT auf den Stationen der Doggerbank stimmen mit den Ergebnissen vom Januar 1985 und Mai 1985 überein. DDE ist abermals vor der britischen Küste am höchsten (Abb. 28c) und die Konzentrationsmuster der westlichsten Region und der Doggerbank sind einander ähnlicher als mit dem der Deutschen Bucht.

In den drei Monaten Januar und Mai 1985 und Januar 1986 sind zwei Gruppen von Chlorkohlenwasserstoffen mit unterschiedlicher Verteilung erkennbar. Zur ersten Gruppe, deren höchste Konzentrationen in der Deutschen Bucht gefunden wurden, gehören die PCB, Lindan und DDD. Zur zweiten Gruppe mit den höchsten relativen Anteilen auf küstenfernen und westlichen Stationen gehören α -HCH und DDT. Während im Januar 1985 noch HCB und DDE zu der letzten Gruppe zu rechnen sind, sind sie aufgrund der fehlenden Stationen vor der nördlichen britischen Küste im Mai 1985 eher der ersten Gruppe und im Januar 1986 keiner Gruppe zuzurechnen.

Insgesamt werden die Ergebnisse vom Januar 1985 und die Unterschiede zwischen Januar 1985 und Mai 1985 gut durch die Ergebnisse des Jahres 1986 bestätigt. Eine Ausnahme bilden die generell geringeren Konzentrationen der CKW in den Klieschenlebern gegenüber dem Vorjahr.

Die Abnahme der auf das Leberfrischgewicht der Klieschen bezogenen CKW-Konzentrationen im Verlaufe der Monate Dezember 1984, Januar 1985 und Mai 1985 wurde bereits oben am Beispiel einer Station in der Deutschen Bucht gezeigt (Abb. 5a, Kap. 3.1.2) und mit der Abnahme des Leberfettgehaltes im Verlaufe des Winters erklärt. Im Januar 1986 entsprach der Fettgehalt im Mittel wieder dem vom Januar 1985 (Abb. 30) und kann deshalb für den Rückgang der Kontamination nicht verantwortlich sein.

Die Konzentrationsverhältnisse der CKW waren im Januar 1986 wieder gleich denen vom Januar 1985, unterlagen aber im Verlaufe aller Meßfahrten saisonalen Schwankungen. Bei dem Verhältnis von HCB zu α -HCH zu Lindan (Σ HHL) scheint dies vom Fettgehalt abhängig zu sein (Tabelle 35, Abb. 31). Mit abnehmendem Fettgehalt steigt der HCB-Anteil in der Leber in der Deutschen Bucht von 17 % auf 36 % an. Entsprechend nehmen α -HCH und Lindan von 33 % auf 24 % bzw. von 50 % auf 40 % ab. Der Anteil des HCBs in den Klieschenlebern vom Mai 1985 (Fettgehalt 4.6 %) ist mit 29 % trotzdem nur etwa halb so groß wie in den Flunderlebern (Fettgehalt 7.2 %, Abb. 9)

Entsprechende saisonale Verhältnisänderungen innerhalb der Gruppe Σ HHL wurden auch im Gebiet der Doggerbank und vor der südlichen britischen Küste beobachtet (Tabelle 35). In diesen Regionen treffen die Änderungen allerdings nur für HCB und α -HCH zu, beim Lindan scheinen zusätzliche oder andere Mechanismen eine Rolle zu spielen.

Auch das Konzentrationsverhältnis der DDT-Verbindungen zueinander änderte sich mit dem Jahresgang (Tabelle 35, Abb. 31). Hier ist die Verschiebung der DDD- und DDT-Konzentrationsanteile allerdings nicht eindeutig mit der Fettgehaltsänderung in Zusammenhang zu bringen, da der DDT-Anteil im Muskelfleisch im Mai - trotz geringeren Fettgehalts - wesentlich höher als in der Leber war. Auch wurde im Dezember 1984 bei höherem Fettgehalt als im Januar 1985 ein niedrigerer DDT-Anteil gefunden. Trotzdem ist in allen drei Gebieten (Deutsche Bucht; Doggerbank; südliche britische Küste) ein deutlicher Jahresgang erkennbar. Die geringsten DDT- und die höchsten DDD-Anteile wurden im Mai in den drei Gebieten gemessen.

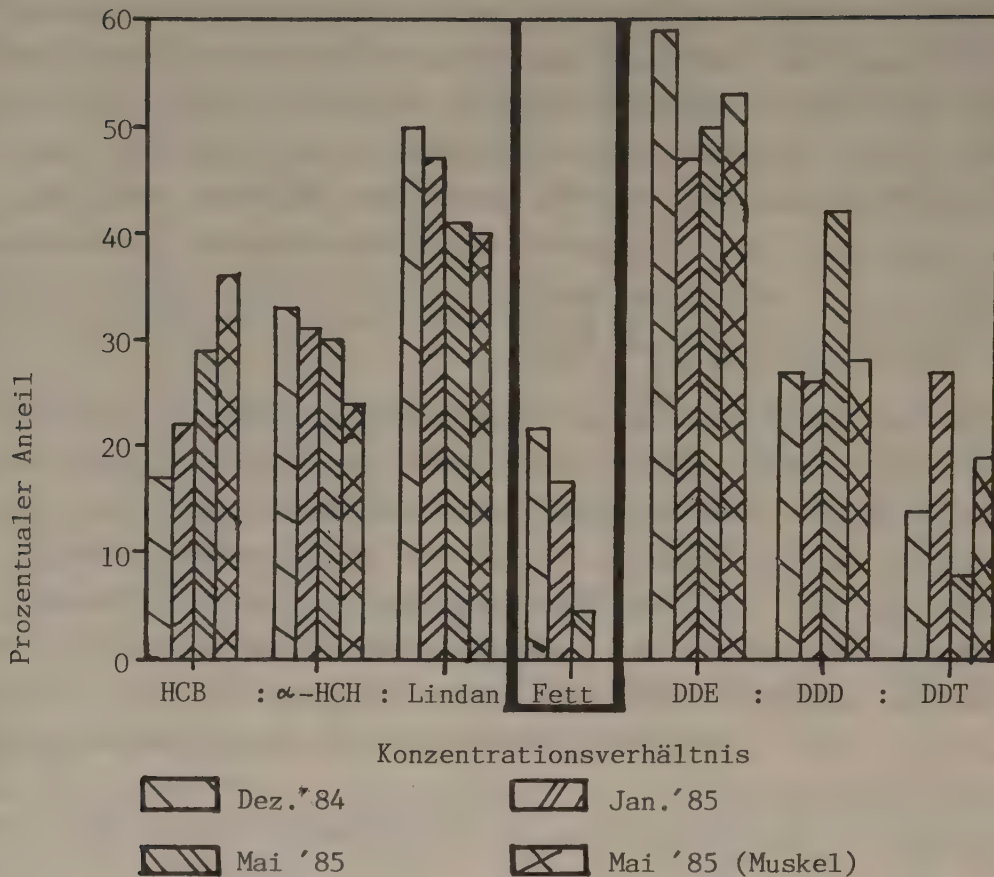


Abb. 31: Vergleich der Konzentrationsverhältnisse von HCB, α -HCH und Lindan (linke Seite), sowie von DDE, DDD und DDT (rechte Seite) mit dem Fettgehalt der Kliesenleber bzw. des Kliesenmuskels. Die Individuen entstammen einer geographisch unveränderten Station.

Zur weiteren Überprüfung der Abhängigkeit der Konzentrationsmuster von HCB, α -HCH und Lindan (Σ HHL) sowie DDE, DDD und DDT (Σ DDT) vom Fettgehalt wurden diesbezügliche Korrelationsanalysen durchgeführt. Da von den Stationen 45 (Jan.'85) und 30 (Mai'85) nur je fünf Poolproben mit je fünf Lebern zur Verfügung standen (Tabellen A-7 und A-8), wurden die 24 Einzelergebnisse der Station 12 (Dez.'84) unsortiert zu fünf Pools zusammengefaßt (Tabelle A-6). Innerhalb der Gruppe Σ HHL besteht im Vergleich dieser drei Monate ein Trend zur Abnahme von HCB und Zunahme von α -HCH mit ansteigendem Fettgehalt. Werden ferner die Ergebnisse der Muskelfleisch-Analytik (Station 30, Mai'85, Tabelle A-9) hinzugezogen, so wird dieser Trend signifikant ($P \leq 0.01$).

Tabelle 35:

Mittleres Konzentrationsverhältnis von HCB : α -HCH : Lindan und von p,p'-DDE : p,p'-DDD : p,p'-DDT in der Leber von Klieschen aus einigen Gebieten der südlichen und zentralen Nordsee zu verschiedenen Jahreszeiten.

Gebiet	Monat/ Jahr	Fett (%)	HCB (%)	α -HCH (%)	Lindan (%)	ppDDE (%)	ppDDD (%)	ppDDT (%)
Deutsche Bucht	12'84	21.8	17	33	50	59	27	14
	01'85	16.6	22	31	47	47	26	27
	05'85	4.6	29	30	41	50	42	8
	05'85*	0.5	36	24	40	53	28	19
	01'86	17.7	24	29	47	53	28	19
Dogger- bank	01'85	11.7	30	46	24	50	18	32
	05'85	5.2	31	40	29	51	36	13
	01'86	24.1	24	45	31	53	15	32
südliche	01'85	17.6	27	46	27	55	17	28
britische	05'85	2.3	36	26	38	55	36	9
Küste	01'86	16.1	24	38	38	64	18	18

*: gemessen im Muskelfleisch der Kliesche.

Auch bei der Überprüfung der Korrelation zwischen der Änderung des Konzentrationsmusters und dem Fettgehalt von Individuallebern der Stationen 12, 16 und 40 (Dez.'84) wurde auf den Stationen 12 und 40 signifikant positive Korrelationen ($P \leq 0.01$) des Fettgehalts mit dem relativen Konzentrationsanteil von α -HCH gefunden.

In der Gruppe der DDT-Verbindungen ist die relative DDE-Konzentration signifikant negativ ($P \leq 0.01$) und die des DDTs signifikant positiv ($P \leq 0.01$) mit dem Fettgehalt der Individuallebern von Station 12 und 16 verknüpft. Dieser Zusammenhang wird bei Zusammenfassung der Stationen 12 (Dez.'84), 45 (Jan.'85) und 30 (Mai'85) auch bei Einbeziehung der Muskelfleisch-Analytik nicht gefunden. Hier scheinen saisonale Einflüsse den des Fettgehalts zu überlagern (Abb. 31).

Im saisonalen Vergleich ist außerdem der relative Anteil von Σ HHL an der Gesamtkonzentration signifikant positiv ($P \leq 0.05$) und der von Σ DDT signifikant negativ ($P \leq 0.01$) mit dem Fettgehalt korreliert, während sich die relative PCB-Konzentration nicht ändert.

3.2.7 Vergleich mit der Schwermetallkontamination und den Fischkrankheiten der Kliesche

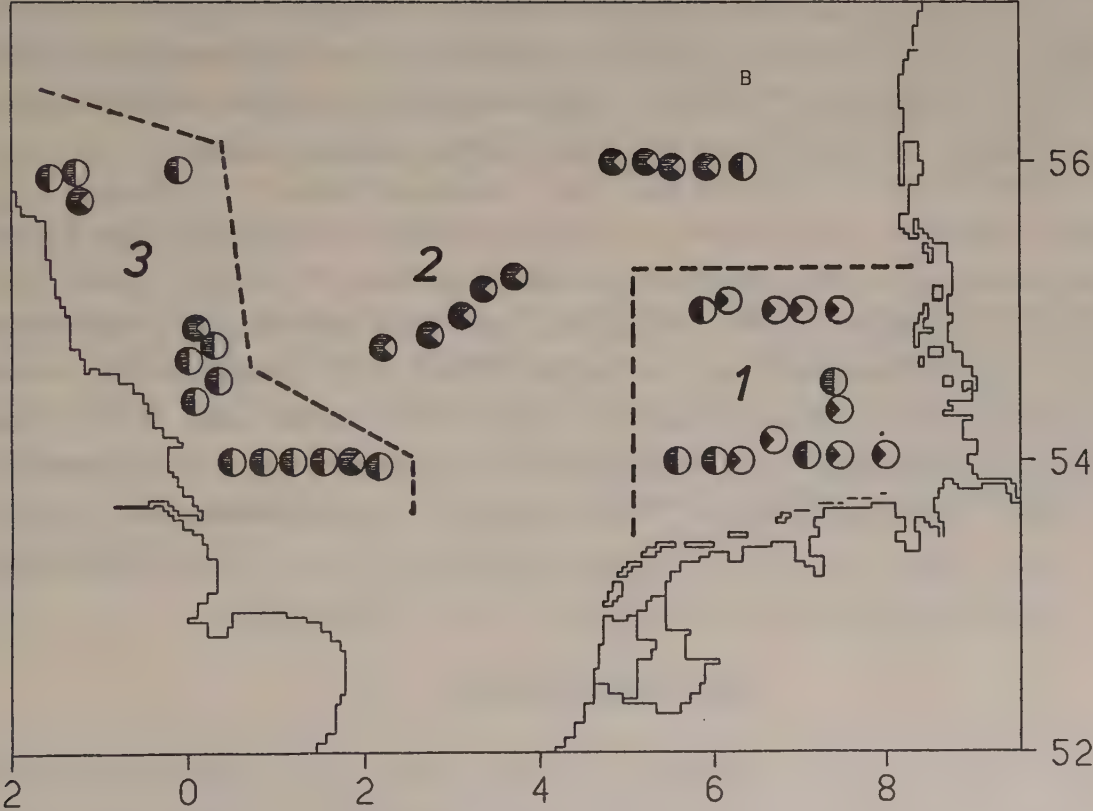
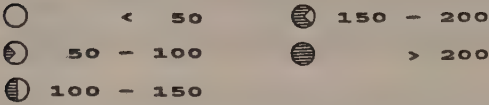
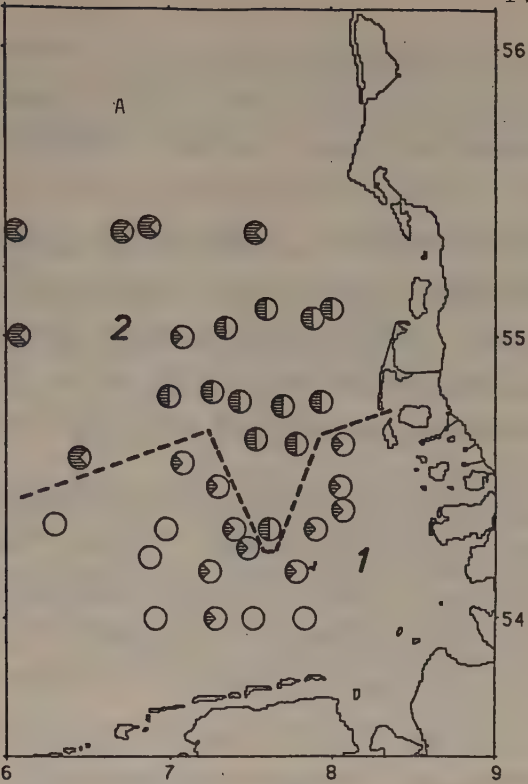
Schwermetalle

Parallel zur Untersuchung der regionalen Verteilung der CKW in Klieschen der Nordsee wurden in denselben Individuen die Konzentrationen der Schwermetalle Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg) und Blei (Pb) gemessen (CLAUSSEN, 1988). Die geographischen Verbreitungen der drei Metalle in den Lebern von Klieschen aus der Deutschen Bucht (Dezember 1984) und der südlichen und zentralen Nordsee (Januar 1985) sind am Beispiel des Cadmiums in den Abbildungen 32a,b dargestellt. In der Deutschen Bucht wurden die höchsten Cadmiumkonzentrationen wider Erwarten und entgegen den Verteilungen der CKW nur auf den nördlichen Stationen gefunden. Die Korrelationsanalyse der geographischen Verbreitung des Cadmiums im Verhältnis zu den CKW ergab deshalb bei fast allen Beziehungen - außer bei HCB und DDE - negative Korrelationskoeffizienten mit einem Signifikanzniveau von $P \leq 0.05$.

Die regionalen Verbreitungen von Blei und Quecksilber in den Klieschen der Deutschen Bucht waren von der des Cadmiums deutlich unterscheidbar. Die höchsten Konzentrationen des Bleis wurden auf südwestlichen und nordwestlichen Stationen, die niedrigsten hauptsächlich vor der schleswig-holsteinischen Küste gefunden. Erhöhte Quecksilberkonzentrationen wurden in etwa dort gefunden, wo die Bleikonzentrationen am niedrigsten waren. Sie liegen nördlich des Elbe-Ästuars und stimmen noch am ehesten mit den CKW-Ergebnissen überein. Der rechnerische Vergleich der regionalen Verteilungen der Metalle Blei und Quecksilber mit den CKW ergab durchweg nicht signifikante Korrelationskoeffizienten, und auch die drei Schwermetalle waren nicht miteinander korreliert.

Im Gegensatz zur geographischen Verbreitung der Quecksilberkonzentrationen in Klieschen aus der Deutschen Bucht wird bei Cadmium und Blei schon in diesem begrenzten Gebiet ein Trend zu hohen Konzentrationen auf küstenfernen Stationen sichtbar, der bei den CKW erst bei Ausweitung des Untersuchungsgebiets auf die gesamte südliche und zentrale Nordsee erkannt wird.

Abb. 32: Mittlere Konzentrationen von Cadmium ($\mu\text{g/kg}$) in Lebern von Kliesen (*Limanda limanda*) aus der Deutschen Bucht, Dezember 1984 (A), und der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1985 (B). Aus CLAUSSEN, 1988.



Auch in diesem erweiterten Untersuchungsgebiet war das Quecksilber im Januar 1985 anders als Cadmium und Blei verteilt. Die höchsten Konzentrationen wurden nördlich des Elbe- und Weserästuars bis hoch zum 56. Breitengrad und vor dem mittleren Teil der britischen Küste gemessen. Cadmium und Blei waren dagegen in den Fischen der Doggerbank und der Stationen des 56. Breitengrades vor der dänischen Küste am höchsten konzentriert (Abb. 32b). Die Klieschen aus der Deutschen Bucht waren mit beiden Stoffen allgemein weniger belastet als die aus den britischen Küstengewässern.

In einfacher Näherung bestehen Ähnlichkeiten zwischen der Verteilung von Quecksilber, Lindan und den PCB, die sich aber aufgrund der hohen Quecksilberkonzentrationen vor der britischen Küste als nicht signifikant erwiesen. Die geographischen Verbreitungen von Blei und Cadmium sind in hohem Maße miteinander korreliert ($P \leq 0.001$) und beide sind auch mit denen von HCB, α -HCH und DDE signifikant in Übereinstimmung ($P \leq 0.05$ bei Lipidbezug). Cadmium korreliert außerdem positiv mit DDT ($P \leq 0.05$) und negativ mit Lindan und den PCB ($P \leq 0.001$).

Insgesamt bestätigt die Korrelationsanalyse die aus der Anschauung vermuteten gemeinsamen Konzentrationsverteilungen von HCB, α -HCH, DDE, DDT, Cadmium und Blei in der südlichen und zentralen Nordsee. Quecksilber, Lindan und die PCB sind vermutlich wegen anderer Eintragswege deutlich von dieser Verteilung unterscheidbar.

Im Januar 1986 war die Summe der CKW-Konzentrationen in den Lebern der Klieschen aus dem gesamten Untersuchungsgebiet nur etwa halb so groß wie im Januar 1985. Parallel zur Bestimmung der CKW wurden auch hier die Schwermetalle Cadmium, Blei und Quecksilber in den Lebern derselben Fische gemessen. Es ergab sich bei allen drei analysierten Elementen ein Rückgang der Konzentrationen gegenüber Januar 1985 (CLAUSSEN, pers. Mitteilung). Insbesondere bei Quecksilber war diese Konzentrationsverminderung bei gleichzeitigem Verlust der regionalen Strukturierung sehr ausgeprägt.

Fischkrankheiten

Das Auftreten und die regionale Verbreitung von Fischkrankheiten wird seit einigen Jahren mit der Verschmutzung der Nordsee in Verbindung gebracht. Eine Zusammenfassung der Untersuchungen auf die-

sem Gebiet im Zeitraum von 1979-1986, in dem mehr als 230000 Klieschen untersucht wurden, wird von DETHLEFSEN et al. (1987a) gegeben.

Auf den vier Meßfahrten in der Nordsee im Dezember 1984, Januar 1985, Mai 1985 und Januar 1986 wurden neben der Probennahme für die Rückstandsanalytik, Klieschen und andere Fischarten u. a. auf die äußerlich erkennbaren Krankheiten Lymphozystis, Ulcerationen und Papillome untersucht (DETHLEFSEN, Bundesforschungsanstalt für Fischerei). Eine ausführliche Beschreibung der Krankheitssymptome wird von MÖLLER & ANDERS (1983) gegeben. Danach wird die Lymphozystis-Erkrankung durch Iridoviren verursacht. Die Symptome sind vereinzelt oder in Gruppen stehende weiße Knoten auf der Haut oder an den Flossensäumen, die aus einzelnen hypertrophierten Bindegewebszellen bestehen.

Die Papillome sind tumorähnliche Erkrankungen, deren Vorstadien durch flache opake Verdickungen (Hyperplasien) der äußeren Hautschicht charakterisiert sind. Die größeren epidermalen Papillome sind durch ein Stroma (fingerartig eingewachsene Bindegewebsstränge) gekennzeichnet (PETERS & WATERMANN, 1979). Sie können einen Durchmesser von mehreren Zentimetern erreichen und sind von unregelmäßiger Form. Ulcerationen (Geschwüre) sind offene, meist blutende Wunden, die vermutlich durch Bakterieninfektion verursacht werden. Abheilstadien und abgeheilte Ulcerationen werden häufig beobachtet.

Am häufigsten wurde von den erwähnten Krankheiten in der Deutschen Bucht im Dezember 1984 Lymphozystis bei den Klieschen angetroffen. Epidermale Papillome (incl. Hyperplasien) und Ulcerationen (akute + abheilende + abgeheilte Stadien) waren etwa gleich häufig vertreten (berechnet aus unveröffentlichten Originaldaten von DETHLEFSEN):

Krankheit	Minimum	Median	Maximum	Mittelwert
Lymphozystis	2.5 %	6.2 %	14.7 %	6.3 %
ep. Papillome	0.0 %	2.3 %	7.4 %	2.7 %
Ulcerationen	0.0 %	2.4 %	7.6 %	2.7 %

(Prozentangaben bezogen auf die Gesamtzahl der untersuchten Klieschen (> 100) pro Station, n = 28 Stationen)

Die niedrigsten Raten der Lymphozystis-Erkrankungen lagen hauptsächlich auf den östlichen küstennahen Stationen, die höchsten hauptsächlich auf den küstenfernen Stationen westlich von Sylt. Ähnlich sah es bei den epidermalen Papillomen aus, mit dem Unterschied, daß die höchsten Raten in einem in Nord-Süd-Richtung ausgestreckten Gebiet der zentralen Deutschen Bucht ermittelt wurden. Die Ulcerationen ließen keine regionale Strukturierung erkennen.

Zwischen der geographischen Verbreitung von Lymphozystis und epidermalen Papillomen bestand im Dezember 1984 ein signifikanter Zusammenhang auf dem 99.9 %-Niveau, während jeweils zu den Ulcerationen keine Korrelationen gefunden wurden. Im Bereich der Deutschen Bucht scheinen die erwähnten Fischkrankheiten wie erwartet nicht direkt durch einen einzelnen der in den Fischen akkumulierten Schadstoffe (CKW und Schwermetalle) verursacht zu sein, da keine direkten Korrelationen der geographischen Verbreitungen festgestellt wurden.

DETHLEFSEN und Mitarbeiter (1987a) fanden bei Fischkrankheitsuntersuchungen in der Deutschen Bucht in den Jahren 1979 bis 1981 regionale Muster der Krankheitshäufigkeiten, die denen von 1984 sehr ähnlich sind. Insbesondere im und um das Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titandioxidproduktion stellten sie häufig erhöhte Befallsraten fest, die von Ihnen mit dem vermehrten Schwermetalleintrag durch die Abfälle erklärt werden. Im Dezember 1984 zählte die Station im Verklappungsgebiet (Station 12, Abb. 10) zu denen mit den höchsten Befallsraten mit Ulcerationen (6.8 %) und epidermalen Papillomen (5.8 %).

Auf der 139. Reise des FFS "Anton Dohrn" im Januar 1985 waren die untersuchten Klieschen am häufigsten an Lymphozystis erkrankt. Epidermale Papillome traten im gesamten Untersuchungsgebiet in ge-

ringerem Maße als Ulcerationen auf:

<u>Krankheit</u>	<u>Minimum</u>	<u>Median</u>	<u>Maximum</u>	<u>Mittelwert</u>
Lymphozystis	1.3 %	9.8 %	24.7 %	9.8 %
Ep. Papillome	0.3 %	1.4 %	5.9 %	1.9 %
Ulcerationen	0.0 %	2.4 %	16.6 %	3.6 %

(Prozentangaben bezogen auf die Gesamtzahl der untersuchten Klieschen (> 100) pro Station, n = 30 Stationen)

Die geographische Verbreitung der Krankheitsraten ist am Beispiel der Ulcerationen in der Abbildung 33 dargestellt. Dazu wurden die 30 untersuchten Stationen nach Befallshäufigkeiten der Krankheiten sortiert und diejenigen mit den acht höchsten Krankheitsraten mit einem Pluszeichen und die mit den acht niedrigsten mit einem Minuszeichen versehen.

Die höchsten Werte des Befalls mit Ulcerationen wurden in der Deutschen Bucht und auf der Doggerbank gefunden. Vier der niedrigsten Prozentsätze lagen auf den südlichen Stationen in der Deutschen Bucht. Vier der acht höchsten Befallsraten mit der Lymphozystis-Erkrankung lagen auf Stationen in der Deutschen Bucht. Die niedrigsten Krankheitsraten waren über das gesamte Untersuchungsgebiet verstreut, so daß kaum Aussagen über regionale Schwerpunkte der Krankheitshäufigkeit gemacht werden können. Anders sieht es bei den epidermalen Papillomen aus. Fast alle der höchsten Krankheitsraten lagen in der Deutschen Bucht, während die niedrigsten auf küstenfernen Stationen beobachtet wurden.

Die Fischkrankheitsuntersuchungen im Mai 1985 und Januar 1986 im Bereich der südlichen und zentralen Nordsee ergaben die folgenden Häufigkeiten (berechnet aus unveröffentlichten Originaldaten von DETHLEFSEN):

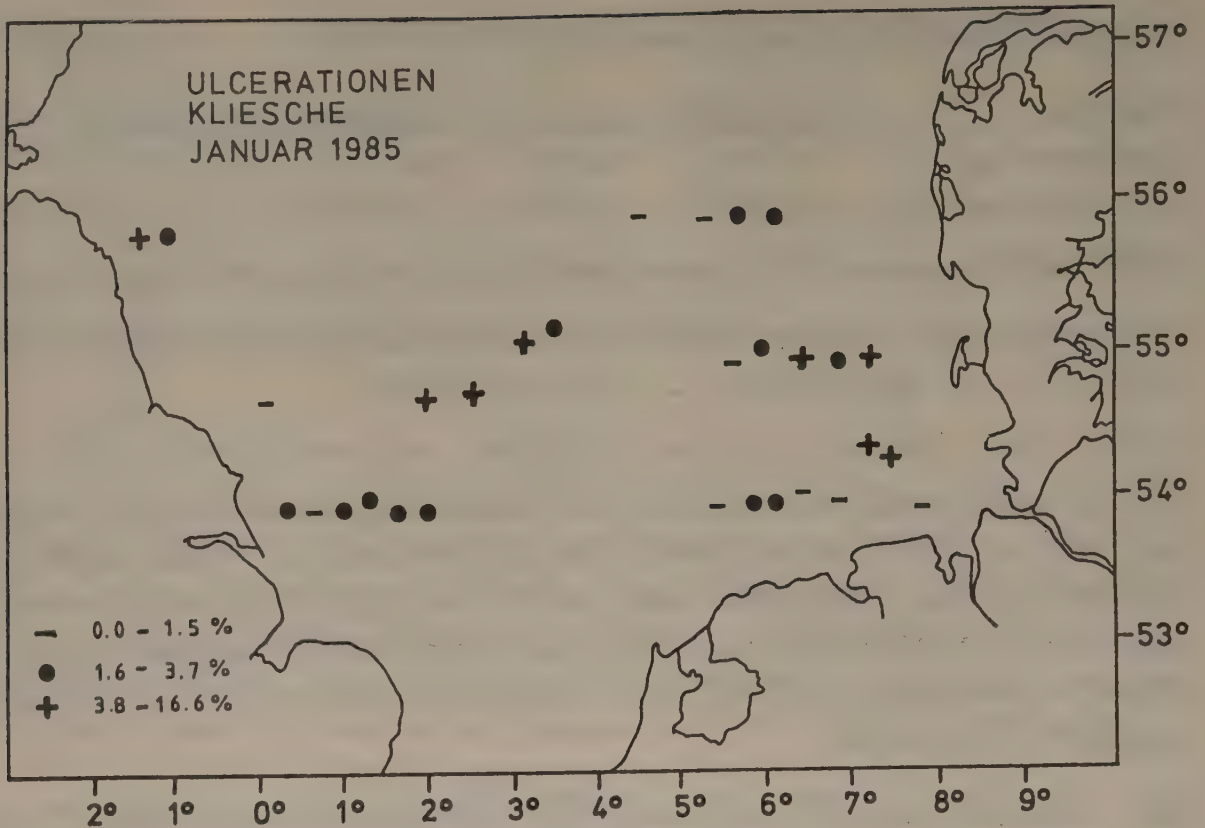


Abb. 33: Geographische Verbreitung der Häufigkeit des Befalls von Klieschen mit Ulcerationen in der südlichen und zentralen Nordsee, Januar 1985 (berechnet aus unveröffentlichten Daten von DETHLEFSEN).

Mai 1985, n = 28 Stationen:

Krankheit	Minimum	Median	Maximum	Mittelwert
Lymphozystis	4.4 %	13.3 %	22.4 %	13.4 %
ep. Papillome	0.0 %	5.3 %	12.0 %	5.7 %
Ulcerationen	0.0 %	3.5 %	15.9 %	4.0 %

Januar 1986, n = 50 Stationen:

Krankheit	Minimum	Median	Maximum	Mittelwert
Lymphozystis	3.6 %	11.8 %	22.0 %	11.3 %
ep. Papillome	0.3 %	2.0 %	8.1 %	2.4 %
Ulcerationen	0.0 %	2.5 %	16.6 %	3.2 %

(Prozentangaben bezogen auf die Gesamtzahl der untersuchten Klieschen (> 100) pro Station, n = 30 Stationen)

Während bei den Ulcerationen im Mai 1985 nur ein leichter Anstieg der Krankheitsraten gegenüber Januar 1985 (s. o.) zu verzeichnen ist, ist dies bei der Lymphozystis deutlicher ausgeprägt. Die Häufigkeit der epidermalen Papillome lag im Mai 1985 etwa drei- bis vierfach höher als im Winter desselben Jahres. Im Januar 1986 liegen die Krankheitshäufigkeiten in etwa der gleichen Höhe wie im Januar 1985 und sind niedriger als im Mai 1985. Im Gegensatz zur allgemeinen Konzentrationsverminderung der CKW in den Lebern der Klieschen des Jahres 1986 gegenüber 1985, ist bei den Krankheiten kein Rückgang zu registrieren.

Da die Stationsnetze der Monate in denen untersucht wurde nicht übereinstimmen, sollen hier noch einmal die mittleren Krankheitsraten in der Deutschen Bucht und auf der Doggerbank aller Untersuchungen verglichen werden:

Deutsche Bucht:

Krankheit	Dez.'84	Jan.'85	Mai'85	Jan.86
Lymphozystis	6.3 %	10.5 %	12.7 %	7.8 %
ep. Papillome	2.7 %	2.7 %	8.9 %	2.2 %
Ulcerationen	2.7 %	2.9 %	2.3 %	2.2 %

Doggerbank:

Krankheit	Januar 1985	Mai 1985	Januar 1986
Lymphozystis	9.6 %	18.6 %	17.1 %
ep. Papillome	1.0 %	4.7 %	3.4 %
Ulcerationen	6.4 %	9.8 %	6.7 %

(Prozentangaben bezogen auf die Gesamtzahl der untersuchten Klieschen (> 100) pro Station)

In den Monaten Januar 1985, Mai 1985 und Januar 1986 wurden auf der Doggerbank höhere Befallsraten mit Ulcerationen als in der Deutschen Bucht gemessen. Lymphocystis trat nur im Mai 1985 und Januar 1986 auf der Doggerbank erhöht gegenüber der Deutschen Bucht auf. Dort verdoppelten bis verdreifachten sich die Erkrankungsraten mit Lymphozystis und epidermalen Papillomen von Dezember 1984 bis Mai 1985, während die Ulcerationen konstant blieben. Auf der Doggerbank wurde bei allen drei Krankheiten ein stärkerer Anstieg als in der Deutschen Bucht im Zeitraum von Januar 1985 bis Mai 1985 festgestellt.

Im Januar 1986 war in der Deutschen Bucht ein Rückgang der Krankheitsraten zu verzeichnen. Demgegenüber wurde bei der Lymphozystis eine Verdoppelung und bei den epidermalen Papillomen eine Verdreifachung der Prävalenzen auf der Doggerbank im Vergleich zu Januar 1985 beobachtet. Beide Krankheitsraten liegen aber wieder niedriger als im Mai 1985.

Während der Studien zur geographischen Verbreitung der Lymphozystiskrankheit in der südlichen und zentralen Nordsee in den Jahren 1981 - 1983 fanden DETHLEFSEN et al. (1987a) hauptsächlich drei Gebiete mit erhöhten Infektionsraten:

1. Ein Gebiet, das vom Humberästuar, über die Doggerbank, möglicherweise bis in die dänischen Küstengewässer reicht.
2. Britische Küstengewässer vor den Ästuaren der Flüsse Tyne, Forth und Tees.
3. Die Deutsche Bucht in nordöstlicher Richtung bis 55°10'N.

Bei der geographischen Verbreitung der Hyperplasien und epidermalen Papillome fand DETHLEFSEN ebenfalls drei Gebiete mit erhöhten Befallsraten:

1. Ein nordwestlicher Transekt vom Zentrum der Deutschen Bucht bis nach 56°N.
2. Ein Gebiet vor dem Tyne- und Humber-Ästuar.
3. Ein nordöstlicher Transekt vom Humber-Ästuar nach 55°N, der die Doggerbank einschließt.

Zwei Gebiete erhöhten Befalls mit Ulcerationen wurden von DETHLEFSEN in der südlichen und zentralen Nordsee ausgemacht:

1. In der Deutschen Bucht ein nordwestlicher Transekt von 54°N bis 56°N.
2. Ein Gebiet vom Humber-Ästuar bis zur Doggerbank auf 55°N.

Insbesondere die hohen Prävalenzen aller Krankheiten auf der küstenfernen Doggerbank, die auch bei anderen Untersuchungen wiederholt festgestellt wurden (MÖLLER, H., 1979; 1981), gaben Anlaß zu der beruhigenden Annahme, daß die Fischkrankheiten eben nicht durch Schadstoffbelastungen verursacht sein können (MÖLLER, 1985). Mit den Ergebnissen der erhöhten Konzentrationen verschiedener Schadstoffe in den Lebern der Klieschen genau aus dieser Region

jedoch, ist die Doggerbank nicht mehr weiterhin als "unbelastetes Gebiet" der Nordsee zu betrachten. Bei der Beurteilung des Zusammenhangs zwischen der Schadstoffbelastung der Fische und den Krankheiten müssen in Zukunft diese Koinzidenzen berücksichtigt werden.

Auch DETHLEFSEN et al. (1987a) beobachteten in früheren Jahren saisonale und jährliche Unterschiede der Befallsraten in beiden Gebieten. Sie fanden gewöhnlich in den Sommermonaten die höchsten Krankheitsraten. Endgültige Aussagen über den Zusammenhang zwischen den saisonalen Änderungen der Schadstoffbelastung und den Krankheitsraten können erst nach mehrjährigen parallelen Beobachtungen gemacht werden. Es kann jedoch schon jetzt aus der vorliegenden Untersuchung geschlossen werden, daß eine Koinzidenz zwischen der Mobilisierung von Schadstoffen aus der Leber im Frühjahr - die CKW-Konzentrationen nehmen im Verlaufe des Winters mit dem Fettgehalt ab - und einer Erhöhung der Krankheitsraten im gleichen Zeitraum besteht.

Weitere Faktoren, die für das vermehrte Auftreten von Krankheiten eine Rolle spielen können, sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Diese können mögliche Schadstoffeinflüsse überdecken, so daß ein direkter Zusammenhang nur schwer erkennbar sein dürfte. Außerdem können andere Schadstoffe, die während dieser Untersuchung nicht erfaßt wurden, eine krankheitsauslösende Rolle spielen (s. Kap. 1.4).

Tabelle 36:

Parameter die zur Verursachung von Fischkrankheiten beitragen können (nach MÖLLER, 1985).

Umwelt-Parameter:

Geringer Selektionsdruck
Ernährungszustand
Ungünstige Umweltbedingungen während der Larvalphase
Salinität
Temperatur
Parasiten
Schadstoffe

Bestandsspezifische Parameter:

Laichgebiete
Populationsdichte
Fischwanderungen
Fischlänge

3.2.8 Vergleich mit weiteren Daten

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit denen weiterer Arbeitsgruppen verglichen. Dies sind sowohl ältere Arbeiten, die sich mit der Verteilung von CKW und Schwermetallen in der Deutschen Bucht und der gesamten Nordsee beschäftigen, als auch weitere Ergebnisse aus dem Projekt "Biogeochemie und Verteilung von Schwebstoffen in der Nordsee und ihr Bezug zur Fischereibiologie", wie z. B. die Verteilung der Schadstoffe in den Sedimenten.

Zur regionalen Verteilung der CKW in der gesamten Nordsee, insbesondere in Organismen, waren bis zum Beginn dieser Arbeit nur wenige Daten erhoben worden. In den vom ICES koordinierten "Monitoring"-Programmen und "Baseline Studies" wurden nur sehr wenige küstenferne Stationen und außerdem unterschiedliche Fischarten beprobt, so daß ein regionaler Belastungsvergleich aus diesen Daten nur sehr begrenzt möglich ist (s. Kap. 1.2). Ein Vergleich der Belastung von Organismen aus den untersuchten Küstengewässern der "Baseline-Study" 1985 ergab, daß die Deutsche Bucht und die Nordostküste Groß Britanniens zu den stärker mit CKW kontaminierten Regionen zu rechnen sind (ICES, 1988).

CKW-Belastung der Klieschen

Im Januar 1979 wurde in einer ersten Pilotstudie die Verteilung der Chlorkohlenwasserstoffe in Klieschen der Deutschen Bucht an 16 Stationen untersucht (DETHLEFSEN & HUSCHENBETH, 1986). In dieser Arbeit waren allerdings die Anforderungen an eine einheitliche Probennahme noch nicht vollständig erfüllt. Es wurden pro Station 3 bis 10 Individuen mit uneinheitlichem Längenbereich (13 - 39 cm) bearbeitet. Trotzdem sind die 1979 noch mit gepackter gaschromatischer Säule erzielten Ergebnisse mit den fast sechs Jahre jüngeren Daten von 1984 vergleichbar (Tabelle 37). Als erstes fällt der größere Streubereich im Jahre 1979 auf, der wahrscheinlich u. a. durch die oben beschriebene uneinheitliche Probennahme bedingt ist.

Die höhere mittlere Konzentration der PCB im Jahre 1979 wird hauptsächlich durch Ausreißer bewirkt. Es bestehen außerdem methodische Unterschiede bei der Auswertung der PCB-Konzentrationen

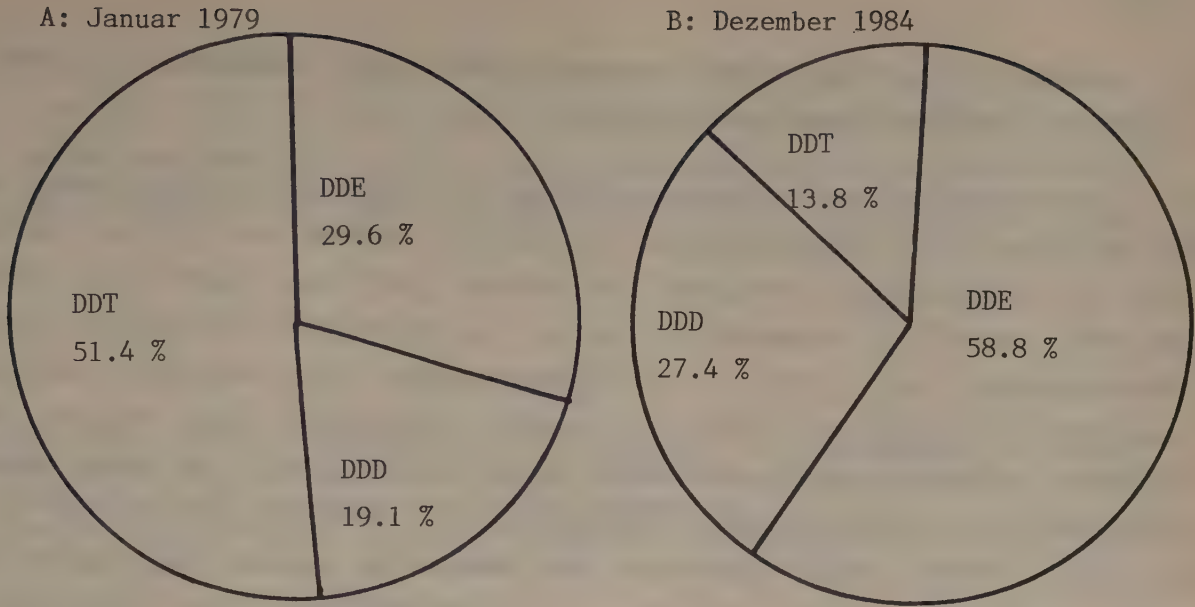


Abb. 34: Mittlere Konzentrationsverhältnisse von pp'-DDT, pp'-DDD und pp'-DDE in den Lebern von Klieschen aus der Deutschen Bucht. A: Januar 1979 (berechnet aus Ergebnissen von DETHLEFSEN & HUSCHENBETH, 1986). B: Dezember 1984.

Tabelle 37:

Vergleich der CKW-Konzentrationen in Lebern von Klieschen aus der Deutschen Bucht, Januar 1979 (n = 16 Stationen) und Dezember 1984 (n = 36 Stationen). Angaben in µg/kg Leberfrischgewicht.
1979: Nach Originaldaten von DETHLEFSEN & HUSCHENBETH (1986), gepackte Säule, PCB-Bezug: Arochlor 1254
1984: PCB-Bezug: Clophen A60.

JANUAR 1979						DEZEMBER 1984				
Substanz	Min	Median	Max	Mittelw.	V (%)	Min	Median	Max	Mittelw.	V (%)
Fett (%)	15.1	22.5	33.0	22.6	19.0	12.7	21.8	30.6	22.9	20.7
HCB	2	11	34	12	73.4	2	8	18	9	43.6
Lindan	11	23	50	25	36.2	11	27	43	26	34.7
ppDDE	18	40	75	41	35.5	26	49	86	49	29.9
ppDDD	8	26	76	30	62.7	8	21	38	23	31.7
ppDDT	18	71	144	78	49.1	1	12	29	12	56.0
ΣDDT	58	132	270	149	45.5	52	79	148	83	27.4
PCB	276	798	2584	943	67.3	323	709	1570	740	33.5

V : Variationskoeffizient
n.b. = nicht bestimmt

(s. Tabelle 37). Bei allen anderen CKW - mit Ausnahme von DDT - ergaben sich gute Übereinstimmungen.

Die Unterschiede der Zusammensetzung der Σ DDT-Konzentrationen aus den einzelnen DDT-Verbindungen in beiden Jahren ist in der Abbildung 34 dargestellt. Während im Januar 1979 der mittlere Anteil des DDTs noch 51 % ausmachte, ist er im Dezember 1984 auf 14 % zurückgegangen (Jan. 1985: 27 %). Dabei sind die absoluten Konzentrationen von DDE und DDD etwa gleich geblieben. Der starke DDT-Rückgang könnte darauf zurückzuführen sein, daß mit dem Anwendungsverbot von DDT in der Bundesrepublik Deutschland in den frühen 70er Jahren auch Einträge ins Meer und damit verbunden die Konzentrationen in den Organismen zurückgegangen sind (SCHREIBER, 1986).

Weniger wahrscheinlich ist, daß bei der chromatographischen Trennung der CKW mit gepackter Säule zwischen DDT- und PCB-Signalen Überlagerungen bestanden, wie sie in der Literatur beschrieben werden (DHI, 1985; DANISH MARINE MONITORING, 1977), da das DDT mittels einer Kieselgelsäule von den PCB vor der gaschromatographischen Analyse abgetrennt wurde. Auch die jahreszeitlichen Zyklen der relativen Höhe der DDT-Konzentration in der Klieschenleber, die während der vorliegenden Untersuchung gefunden wurden, scheinen nicht auszureichen um die großen Unterschiede der DDT-Konzentrationen zwischen den Jahren 1979 und 1984 zu erklären. Nach wie vor bilden aber die PCB mit ca. 80 % den größten Anteil der Gesamtbelastung (Tabelle 37).

Im Oktober 1981 wurden an 18 Stationen in drei Gebieten der südlichen Nordsee die Konzentrationen der CKW in Klieschenlebern untersucht (DETHLEFSEN & HUSCHENBETH, 1986). Die Stationen waren wie folgt verteilt: 5 Stationen in der Deutschen Bucht, 4 am Kanalausgang und 9 vor der britischen Küste und auf dem südwestlichen Teil der Doggerbank. Wie im Januar 1979 in der Deutschen Bucht wurden nur maximal 10 Individuen mit einem Längenbereich von 16 bis 30 cm verwendet und die gaschromatographische Analyse mit gepackter Säule durchgeführt.

Eine Gegenüberstellung der Konzentrationen vom Oktober 1981 mit denen vom Januar 1985 zeigt die Tabelle 38. Die beiden Untersuchungen sind allerdings nur begrenzt vergleichbar, da 1985 ein

Großteil der Stationen in nördlicheren Gebieten lagen. In der Tabelle sind die auf das Fettgewicht bezogenen Konzentrationen einander gegenübergestellt, weil der durchschnittliche Leberfettgehalt im Oktober 1981 etwa doppelt so hoch wie im Januar 1985 war.

Tabelle 38:

Vergleich der CKW-Konzentrationen in Lebern von Kliesen aus der südlichen Nordsee, Oktober 1981 (n = 18 Stationen) und Januar 1985 (n = 41 Stationen). Angaben in µg/kg Leberfett.
 1981: Nach Originaldaten von DETHLEFSEN & HUSCHENBETH (1986), gepackte Säule, PCB-Bezug: Arochlor 1254
 1985: PCB-Bezug: Clophen A60.

Substanz	O K T O B E R 1 9 8 1				J A N U A R 1 9 8 5			
	Min	Median	Max	Mittelw.	Min	Median	Max	Mittel
Fett (%)	18.5	34.2	45.4	33.7	8.7	16.3	26.0	16.6
HCB	10	35	170	45	43	83	271	96
α-HCH	57	80	190	94	72	109	305	124
Lindan	69	142	549	183	38	117	188	111
ppDDE	84	177	840	256	151	264	668	300
ppDDD	68	134	385	182	54	121	507	136
ppDDT	36	118	398	140	72	168	634	198
ΣDDT	213	448	1380	578	316	558	1810	633
PCB	372	2640	5710	2916	1300	2900	5730	3120

Trotz der genannten Differenzen liegen die Ergebnisse in der gleichen Größenordnung, mit Ausnahme vom HCB, das 1981 nur etwa halb so groß wie 1985 war. Die höchsten Konzentrationen dieses Stoffes wurden 1985 auf den nördlich gelegenen Stationen gefunden (Abb. 15c), die 1981 nicht mit erfaßt wurden. Die erhöhten Konzentrationen einiger weiterer CKW während der jüngeren Untersuchung lassen sich ähnlich erklären. Selbst die mittlere DDT-Belastung war 1981 niedriger als 1985, obwohl sie beim Vergleich der Daten vom Januar 1979 und Dezember 1984 (Deutsche Bucht) bei der älteren Aufnahme noch etwa sechsmal größer war.

In den drei untersuchten Gebieten des Jahres 1981 wurden die Konzentrationsverhältnisse der CKW-Gruppen Gesamt-PCB, ΣDDT und ΣHCB-αHCH-Lindan (ΣHHL) zueinander gebildet und mit den Ergebnis-

sen von 1985 verglichen:

Gebiet/Jahr	PCB	ΣDDT	ΣHHL
Deutsche Bucht 1981	78 %	11 %	11 %
Deutsche Bucht 1985	82 %	11 %	7 %
südwestliche Nordsee 1981	67 %	22 %	11 %
südwestliche Nordsee 1985	72 %	18 %	10 %
Kanalausgang 1981	84 %	11 %	5 %

In dieser Darstellungsweise ergibt sich aus den Ergebnissen beider Untersuchungen eine gute Übereinstimmung. In beiden Jahren ist der PCB-Anteil in der Deutschen Bucht höher als im südwestlichen Gebiet, während dies bei ΣDDT umgekehrt ist. Die höheren PCB-Anteile im Jahre 1985 können entweder durch einen relativen Anstieg der PCB gegenüber den Pestiziden oder auf die unterschiedliche PCB-Auswertemethodik (s. Tabelle 38) zurückgeführt werden.

Ein weiteres interessantes Ergebnis der Daten von 1981 ist der relativ hohe Prozentsatz der PCB in Klieschen von Stationen des Kanalausgangs. Dies läßt auf den Rhein als eine der wesentlichen Quellen für die PCB schließen, was auch schon von anderen Autoren vermutet wurde (z. B. ERNST, 1985).

Regionale Verteilungen der CKW und Schwermetalle in anderen Meeresorganismen

In einer vergleichenden Untersuchung der Belastung von Flundern (*Plathychtis flesus*) aus verschiedenen Gebieten des Wattenmeers und der inneren Deutschen Bucht stellten LUCKAS & HARMS (1987) vor allem im Ästuarbereich der Elbe erhöhte Konzentrationen aller gemessenen CKW und Schwermetalle fest. Im Weserästuar wurden nur die PCB und Lindan in höheren Konzentrationen als in Flundern aus dem Meer gefunden. Nach Norden nahmen die Belastungen in Richtung der dänischen Küste weiter ab. Dabei war die Konzentrationsverminderung der Schwermetalle in nördlicher Richtung beim Quecksilber am stärksten ausgeprägt, während die Unterschiede zwischen der inneren Deutschen Bucht und dem dänischen Küstengebiet bei Cadmium und Blei nicht signifikant waren.

Weiterhin ist auffällig, daß in Flundern aus dem Elbe-Ästuar β -HCH höhere Werte als α -HCH und Lindan hatte, in den anderen Gebieten

aber nicht nachweisbar war, und DDD eine höhere Konzentration als DDE und DDT zusammen hatte (LUCKAS & HARMS, 1987). In den anderen Gebieten waren die DDD-Konzentrationen immer kleiner als die des DDEs und erst im nördlichen Gebiet kleiner als die des DDTs. Die Elbe scheint damit die Hauptquelle für β -HCH und DDD in der Deutschen Bucht zu sein.

In den Jahren 1979 - 1980 wurde in Schollen (*Pleuronectes platessa*) und Garnelen (*Crangon crangon*) aus dem niederländischen und niedersächsischen Wattenmeer bis zur Elbemündung bei Cuxhaven die Belastung mit verschiedenen CKW gemessen (DUINKER & HILLEBRAND, unveröffentlicht, zitiert in DHI, 1984). Bei fast allen untersuchten Stoffen wurde ein Anstieg der Belastung in der Nähe des Elbmündungsgebiets gefunden. Besonders ausgeprägt waren die Konzentrationserhöhungen von HCB und DDD in den Organismen. β -HCH wurde nicht gemessen.

Bei einer Untersuchung der regionalen Verteilung der Chromgehalte in den Lebern und Dorsalflossen von Klieschen aus der Deutschen Bucht im Januar 1981 (DETHLEFSEN, 1984) wurden wie bei den CKW die höchsten Konzentrationen hauptsächlich in den küstennahen Gebieten und außerdem im Zentrum der Deutschen Bucht gefunden.

GRANBY (1987) fand bei einer vergleichenden Untersuchung der Belastung der Lebern von Schollen (*Pleuronectes platessa*) mit CKW aus einem Gebiet rings um die jütländische Küste ausgehend von der Deutschen Bucht abnehmende PCB-Konzentrationen, die auf der Höhe der 56. - 57. Breitengrade wieder zunahmen und danach in Richtung Skagerrak geringer wurden. Bei Lindan wurde in nördlicher Richtung eine starke Konzentrationsabnahme beobachtet, während α -HCH und HCB in dieser Richtung eher zunahmen. Kein klares Muster war bei der Verteilung der DDT-Verbindungen zu erkennen. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den in der Deutschen Bucht und der östlichen Nordsee gemachten Beobachtungen dieser Arbeit.

In den Jahren 1981 und 1982 wurden die Benthosorganismen *Nephtys* spp. (Polychaeten) von 30 Stationen vor der niederländischen Küste und dem Kanal, von 4 Stationen vor der britischen Küste und von 2 Stationen im deutsch-dänischen Gebiet auf den Gehalt an Chlorkohlenwasserstoffen untersucht (BOON et al., 1985). Die höchsten Belastungen der Würmer mit PCB wurden in direkter Nähe der holländi-

schen Küste gemessen. Bei einem Abstand von etwa 50 km von der Küste waren die Werte dann auf 10 - 20 % der küstennahen Konzentrationen abgesunken. Auch in der Deutschen Bucht wurden im Gegensatz zu den Stationen vor der britischen Küste, auf denen die *Nephtys* am geringsten belastet waren, hohe Werte gefunden. HCB, Lindan und DDD waren vor der niederländischen Küste höher konzentriert als vor der britischen. Bei α -HCH und DDT bestand dieser Unterschied nicht.

Diese geographischen Verbreitungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den in den Fischen erzielten Ergebnissen. Der Gradient der PCB von direkter Küstennähe zur offenen See konnte in den Klieschenlebern nicht untersucht werden, da bei der Fischerei bestimmte Mindestabstände von der Küste eingehalten werden mußten.

Zur Ermittlung geographischer Unterschiede der Schwermetallkonzentrationen in Fischnährtieren wurden die Elemente Cadmium und Blei u. a. in den Polychaeten (Borstenwürmer) *Nephtys* spp. aus der südlichen und zentralen Nordsee gemessen (KRÖNKE, 1987). Es wurden sowohl beim Cadmium als auch beim Blei hohe Konzentrationen auf den küstenfernen Stationen der zentralen Nordsee gefunden. Die Werte des Bleis waren im Oktober 1985 in diesem Gebiet signifikant höher als in der Deutschen Bucht (KRÖNKE, 1987). Damit werden die Daten von CLAUSSEN (1988), die eine unerwartet hohe Kontamination der Klieschen küstenferner Stationen mit Blei und Cadmium ergaben, bestätigt.

In einer weiteren Studie wurde die regionale Verteilung der Schwermetalle Cadmium und Quecksilber im Abdominalmuskel des Einsiedlerkrebses (*Pagurus bernhardus*) aus der gesamten Nordsee untersucht (ZISCH, 1987). Die Ergebnisse bestätigen die unterschiedlichen Verteilungsmuster von Cadmium und Quecksilber in Klieschen der südlichen und zentralen Nordsee. Interessant ist jedoch außerdem, daß im nordwestlichen Teil der Nordsee bei beiden Metallen höhere Konzentrationen als im restlichen Gebiet gefunden wurden.

In den Jahren 1982 - 1985 wurden auf einem Transekt ausgehend von der belgischen Kanalküste über die Doggerbank bis zur britischen Nordspitze in Schwebstoffen ($< 50 \mu\text{m}$), Plankton ($> 50 \mu\text{m}$; hauptsächlich Diatomeen) und Zooplankton ($> 250 \mu\text{m}$; hauptsächlich Copepoden) der Gehalt der PCB gemessen (DELBEKE & JOIRIS, 1987). Die

Autoren fanden, daß die Belastung der Schwebstoffe und des Planktons abhängig von der Partikelkonzentration im Wasserkörper war, d. h. je weniger Partikel sich in einer bestimmten Menge Wasser befanden, desto höher waren diese belastet. Um geographische Vergleiche herstellen zu können, wurde deshalb die Konzentration auf Volumen Wasserkörper normiert.

Auch ohne diese Normierung fanden sie, insbesondere bei den Schwebstoffen und dem Zooplankton hohe PCB-Konzentrationen im belgischen Küstenbereich, die nach Norden hin abnahmen. In einem Gebiet zwischen 53°N und 54°N - etwa oberhalb des Gebietes, in dem im Oktober 1981 die höchsten PCB-Konzentrationen in Klieschenlebern gefunden wurden - stieg die Konzentration wieder auf höhere Werte an. Zwischen 54° und 56°N fielen die Konzentrationen dann wieder ab.

Dies ist in Übereinstimmung mit den mittleren bis niedrigen PCB-Konzentrationen, die im Januar 1985 in diesem Gebiet (Doggerbank) in Klieschenlebern gefunden wurden. Zwischen 53° und 54°N liegt im Kanalausgang etwa die Region, in der die Wassermassen des Kanals und des Rheins, sowie der Themse und die britische Küstenströmung aufeinandertreffen. Hohe PCB-Konzentrationen in diesem Gebiet können durch diesen Umstand verursacht werden.

Verteilung in den Sedimenten

LOHSE (1988a) analysierte die Chlorkohlenwasserstoffe HCB, Dieldrin, Lindan, EDDT und PCB in den Sedimenten der Deutschen Bucht und anderen Gebieten der Nordsee. Er fand die höchsten Konzentrationen aller untersuchten CKW im Bereich der inneren Deutschen Bucht oder auf den südlichsten Stationen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Konzentrationsverteilung in den Klieschen.

Die Ergebnisse der auf Gesamtsediment und organischen Kohlenstoffgehalt bezogenen Konzentrationen der PCB im Gesamtgebiet der Nordsee sind in den Abbildungen 35a,b dargestellt. Bei allen untersuchten CKW wurden hohe Konzentrationen in der Deutschen Bucht und bei Bezug auf das Gesamtsediment auch in der norwegischen Rinne gefunden. Diese Region zählt wie das Wattenmeer zu den

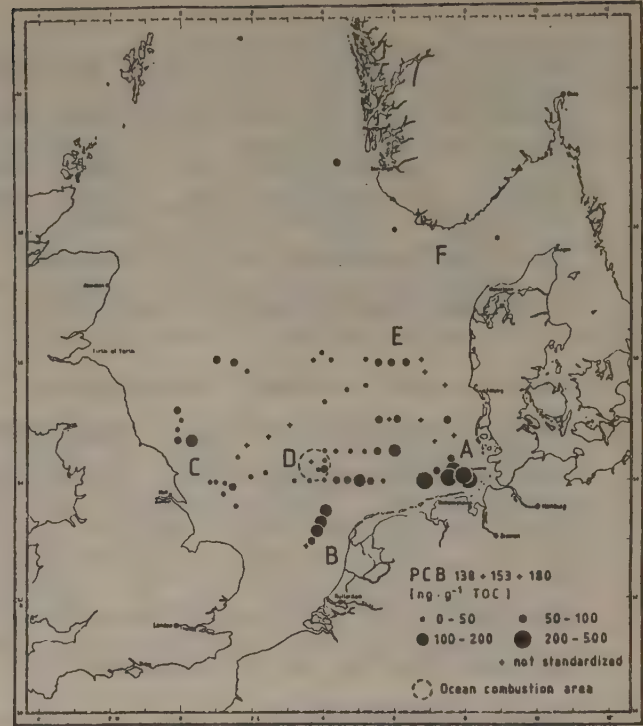
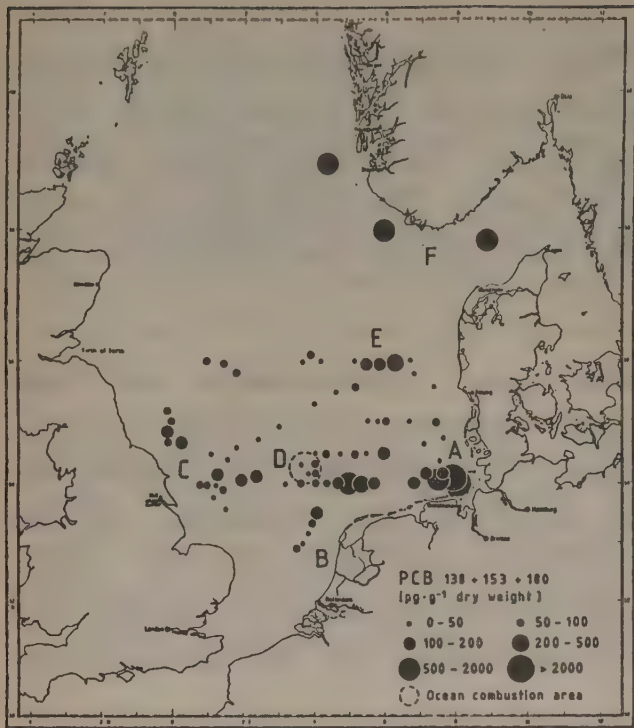


Abb. 35: Geographische Verbreitung der PCB-Konzentrationen in den Sedimenten der Nordsee. Bezug: ng/kg trockenes Gesamtsediment (A) und $\mu\text{g/kg}$ gesamter organischer Kohlenstoff des Sediments (B). Aus Lohse, 1988a.

Hauptsedimentationsgebieten der Nordsee (EISMA, 1981a). ΣDDT und Lindan und in geringerem Maß auch HCB und die PCB wurden außerdem in hohen Konzentrationen vor dem Kanalausgang und z. T. vor der britischen Küste gefunden. Alle Stoffe weisen außerdem auf den küstenfernen Stationen des 56. Breitengrades vor der dänischen Küste, auf denen auch fast alle CKW in Klieschenlebern in erhöhten Konzentrationen gefunden wurden (Abb. 15), höhere Konzentrationen als im restlichen küstenfernen Gebiet auf. Die Belastung der Sedimente der Doggerbank ist bei beiden Bezugsgrößen durchweg als gering zu betrachten. Es zeigen sich damit sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede bei den Verteilungen der CKW in den Sedimenten und in den Fischen.

Das Verteilungsmuster des Quecksilbers in den Sedimenten der Deutschen Bucht ist dem in den Klieschenlebern gefundenen sehr ähnlich. Die höchsten Konzentrationen liegen vor der Insel Sylt nördlich des Elbeausstroms (DHI, 1985).

Bei Cadmium und Blei wurden von den gleichen Autoren Unterschiede zur Verteilung in den Lebern gefunden. Die höchsten Cadmium-Konzentrationen, liegen wie beim Quecksilber, in einem größeren Gebiet vor der Insel Sylt und außerdem auf südlichen Stationen. Auch das Blei zeigt ein ähnliches Verteilungsmuster wie die beiden anderen Elemente.

Im Gesamtgebiet der Nordsee wurden die höchsten Cadmiumkonzentrationen in der Feinkornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) in der Deutschen Bucht gefunden, im Gegensatz zu den Metallen Blei und Chrom, deren höchste Konzentrationen in küstenfernen Gebieten nördlich des 56. Breitengrads (Fischerbank) gemessen wurden (ALBRECHT, 1988).

Diese Ergebnisse wurden von IRION & MÜLLER (1987) und KERSTEN & KLATT (1988) bestätigt, die ebenfalls die Schwermetalle Blei, Chrom, Mangan und Zink in der Feinkornfraktion der Nordseesedimente untersuchten. Erstere fanden außerdem im südwestlichen Teil der Doggerbank leicht erhöhte Cadmiumkonzentrationen. Die Bleiwerte waren in diesem Gebiet dagegen niedriger als in den umliegenden Regionen.

Verteilung in der Wassersäule

Bei der Untersuchung der CKW-Konzentrationen in der Wassersäule der Nordsee in den Jahren 1981 und 1985 wurden in der Deutschen Bucht nur an wenigen Stationen Messungen durchgeführt (GAUL & ZIEBARTH, 1983; DHI, 1987). Trotzdem konnten Konzentrationsgradienten der CKW ausgehend von der inneren Deutschen Bucht in Richtung zur offenen See registriert werden. Beim α -HCH lagen außerdem erhöhte Konzentrationen vor der britischen Küste. Nur bei den PCB (CB138) wurden die höchsten Konzentrationen auf den südwestlichen Stationen der Deutschen Bucht gefunden (Abb. 36). Dieser Sachverhalt wird auf den Einfluß des Rheinwassers zurückgeführt. Im Gebiet der zentralen südlichen bis mittleren Nordsee (Doggerbank) wurden keine Messungen durchgeführt.

Die erhöhten Konzentrationen von HCB im Wasser der Deutschen Bucht verschoben sich im Zeitraum von 1981 bis 1985 in den küstennäheren Bereich, die von Lindan in küstenfernere Richtung. Insbesondere beim Lindan wurde dieser Trend durch Daten von 1986 bestätigt (GAUL, unveröffentlicht, Abb. 37).

Abb. 36 (nächste Seite): Konzentrationen von CB138 im Wasser der Nordsee. Nach GAUL & ZIEBARTH, 1983.

Abb. 37 (nächste Seite): Verschiebung der Lindan-Isoplethen im Wasser der Nordsee in den Jahren 1981 bis 1986. Verändert nach DHI (1987) und GAUL (pers. Mitt.); Zeichnung: S. Wellershaus.

Es besteht eine gute Übereinstimmung der Konzentrationsverteilungen von Lindan und den PCB mit den Daten der Klieschenlebern, bei den PCB insbesondere bei Einbeziehung der Daten vom Oktober 1981. Die erhöhten Konzentrationen von α -HCH vor der britischen Küste können bei Leberfrischgewichtsbezug mit den Klieschendaten in Übereinstimmung gebracht werden. Insgesamt werden aber deutliche Verteilungsunterschiede zwischen den Konzentrationen im Wasser und in den Fischen, sowie auch zwischen Wasser und Sedimenten, sichtbar.

Nach neueren Daten des DHI (1987) aus dem Jahre 1985 ist in der Regel die Konzentration von Lindan im Wasser der Deutschen Bucht (1.1 - 5.3 ng/l) höher als die von α -HCH (0.7 - 2.5 ng/l), während in küstenfernen Gebieten α -HCH in größeren Konzentrationen als Lindan gefunden wird. Die Werte betragen z. B. im europäischen Nordmeer bei Lindan 0.15 - 0.25 ng/l und bei α -HCH 0.7 - 1.2 ng/l.

Diese Verschiebung des Verhältnisses trifft auch für den Bereich der Nordsee zu (GAUL, pers. Mitt.). Sie wurde außerdem bei der Belastung der Klieschen mit diesen beiden Stoffen im Januar 1985 beobachtet (Abb. 15b,d). Ebenso war im Mai 1985 und Januar 1986 α -HCH relativ zu Lindan in den Lebern küstenferner Stationen stets höher und in der Deutschen Bucht niedriger konzentriert. Dies spricht für Umwandlungsprozesse des Lindans zu α -HCH oder für unterschiedliche Quellen der beiden Stoffe.

Die höchsten Quecksilberkonzentrationen im Nordseewasser wurden im Jahre 1986 in der Deutschen Bucht und in etwa dem Gebiet der nordwestlichen Nordsee registriert, in dem auch die Konzentrationen in den Einsiedlerkrebse am höchsten waren (DICKE et al, 1987 und SCHMIDT & DICKE, 1987). Die Cadmiumkonzentrationen waren ziemlich gleichmäßig verteilt mit einigen erhöhten Werten in der Deutschen Bucht, dem Kanalausgang und dem Skagerrak. Die höchsten Bleiwerte

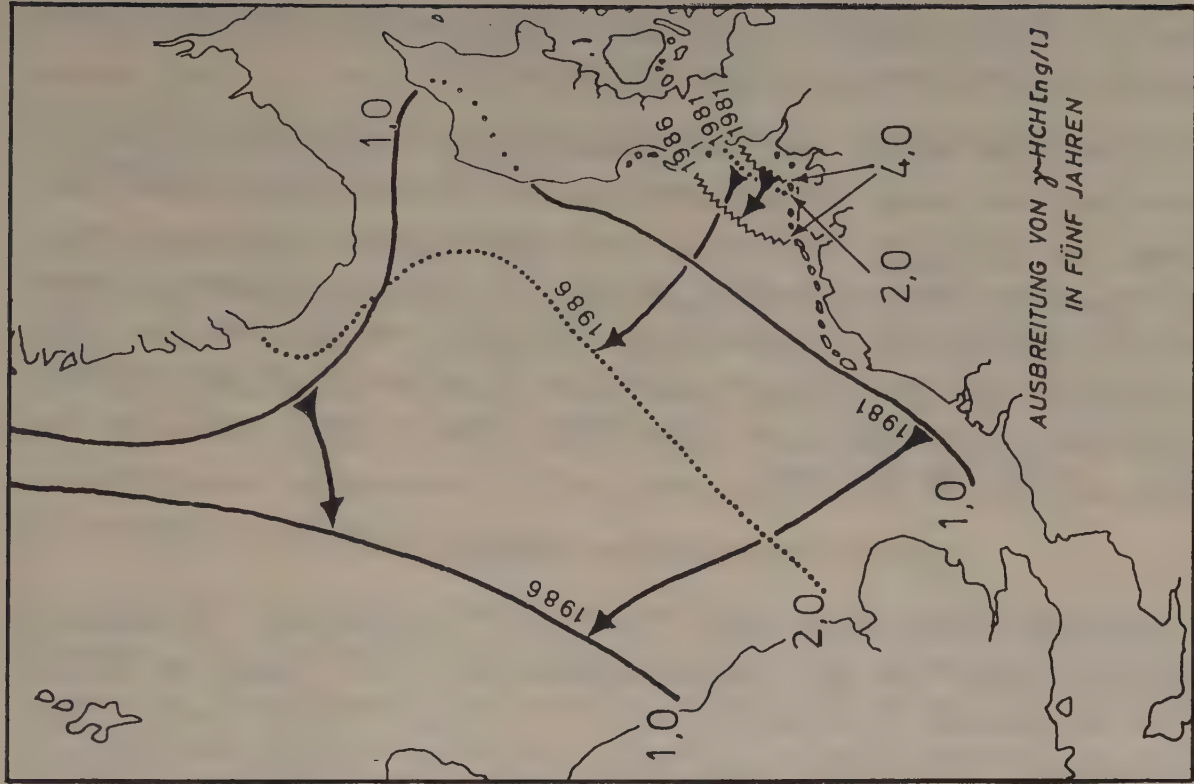


Abb. 37

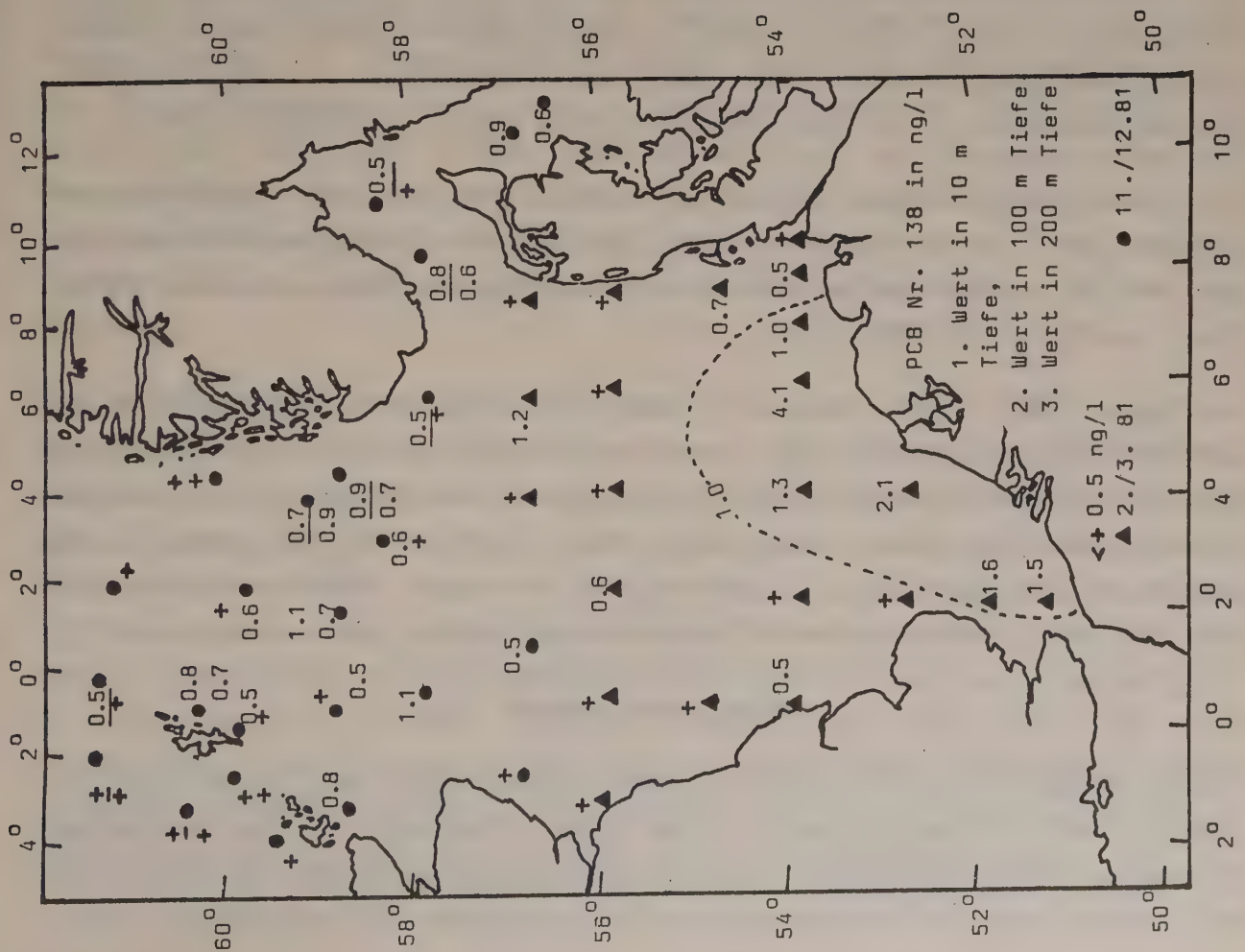


Abb. 36

fanden die Autoren besonders vor dem südlichen Teil der britischen Küste und im südlichen Teil der Deutschen Bucht.

Wie bei den CKW werden bei den Schwermetall-Untersuchungen sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten in der geographischen Verbreitung der einzelnen Metalle in den Kompartimenten Wasser, Sedimente und Organismen gefunden. Während in den Organismen, insbesondere im Gebiet der Doggerbank erhöhte Konzentrationen von Cadmium und Blei gefunden wurden, sind sie im Wasser und den Sedimenten hier eher als gering zu betrachten. Das gleiche gilt für die CKW HCB, α -HCH, DDE und DDT.

Verteilung weiterer Schadstoffe

Die höchsten Konzentrationen der im Meerwasser gefundenen Schadstoffe haben die Erdölkohlenwasserstoffe. Sie lagen im Januar 1985 in Küstennähe im Bereich von 4 - 12 $\mu\text{g/l}$ (DHI, 1987). Auch ihre höchsten Konzentrationen wurden in der inneren Deutschen Bucht und auf den südlichen Stationen gemessen. Es wird generell eine Konzentrationszunahme auf 20 bis 30 $\mu\text{g/l}$ in die Flüsse hinein festgestellt (DHI, 1984). Auch in unmittelbarer Nähe der Nordsee-Erdölplattformen wurden sehr hohe Konzentrationen in den Sedimenten nachgewiesen (z.B. Beryl-Field: 3600 mg/kg, McINTYRE, 1987).

Bei einer Abschätzung möglicher schadstoffbedingter biologischer Effekte ist zu berücksichtigen, daß die Erdölkohlenwasserstoffe bis zu 30 % aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bestehen (MOINET & LAW, 1985).

Im Jahre 1982 wurde vom DHI neben der Konzentrationsbestimmung schwerflüchtiger CKW auch die Verteilung der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe Trichlorethen und Tetrachlorethen in der Deutschen Bucht untersucht (DHI, 1984). Die Konzentrationen dieser beiden Lösemittel waren mit 10 - 50 ng/l (Spitzenwerte: 100 und 193 ng/l) etwa um eine Größenordnung größer als von Lindan.

Modellrechnungen

MÜLLER-NAVARRA & MITTELSTAEDT (1985) berechneten mit einem dreidimensionalen Strömungsmodell, das eine Vielzahl hydrographischer Parameter berücksichtigt, die Schadstoffausbreitungen in der Nordsee anhand von den Einträgen aus 10 Flüssen der Nordseeanlieger-

staaten. Grundlage des Modells sind die Restströmungen (nach Abzug der Gezeiten) in der Nordsee (Abb. 38), deren Verlauf durch Messungen der aus den Wiederaufbereitungsanlagen für Kernbrennstoffe in Schottland und Frankreich ausgetretenen radioaktiven Isotope in der Nordsee ermittelt wurde.

Die Flüsse Elbe, Weser, Ems und Rhein sind dabei für die Beurteilung der Verschmutzung der Deutschen Bucht von besonderem Interesse. Die innere Deutsche Bucht ist insbesondere von den Schadstofffrachten aus Elbe und Weser betroffen. Vom Rhein und aus der Deutschen Bucht heraus werden die Schadstoffe dann entlang der jütländischen Westküste in den Skagerrak und an die norwegische Nordseeküste transportiert.

Die Beeinflussung der zentralen Nordsee durch die Einträge aus den Flüssen ist in Abbildung 39 am Beispiel der Ausbreitungswolke 155 Tage nach Einbringung von 4000 kg eines wasserlöslichen Stoffes in die Humbermündung dargestellt. Durch die Restströmung der Nordsee wird der Stoff über die südöstliche Seite der Doggerbank in Richtung Skagerrak verfrachtet. Ein kleines Konzentrationsmaximum befindet sich auf der Höhe des 56. Breitengrades westlich der dänischen Küste. In diesem Gebiet wurden erhöhte CKW-Konzentrationen in den Sedimenten und in den Klieschen gefunden. Das Gebiet der Doggerbank ist also nicht unbeeinflusst von den Schadstoffen aus den Flüssen, insbesondere wenn die Schadstofflasten aus den britischen Flüssen Forth und Tyne hinzugerechnet werden. Die Ausbreitungswolke der Themse liegt etwas südlich verschoben zu der des Humbers.

Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Messungen in Bezug auf den Transport der Schadstoffe durch die Nordsee. Nach dem Modell bewegen sich alle Schadstoffeinträge aus den Flüssen in Richtung auf das Skagerrak und die norwegische Rinne, in der auch hohe CKW-Konzentrationen in den Sedimenten gefunden wurden. Die norwegische Rinne ist eine Senke, für die mit den Wassermassen aus dem gesamten Gebiet der Nordsee transportierten Schwebstoffe (EISMA, 1981b). Dieser Transport der CKW nach Norden bzw. nach Nordosten ist auch aus den Änderungen der Konzentrationsverhältnisse in den Gebieten der Klieschenuntersuchungen erkennbar. Danach setzte sich die Schadstoffbelastung der

Abb. 38 (nächste Seite): Restströme in der Nordsee (nach Rachor, 1983); V: variabel, windabhängig.

Abb. 39 (nächste Seite): Theoretische Ausbreitung der Konzentrationswolke 52 Tage nach Einbringung von 4000 kg eines wasserlöslichen Stoffes in die Humbermündung (10^{-11} g/ml). Nach MÜLLER-NAVARRA & MITTELSTAEDT, 1985.

Fische auf den Stationen des 56. Breitengrades vor der dänischen Küste aus Anteilen aus der Deutschen Bucht und der britischen Küste zusammen (s. Kap. 3.2.4).

Zeitliche Variabilitäten

Saisonale Änderungen des Leberfettgehaltes und damit verbunden der Frischgewichts-Konzentrationen der CKW wurden auch von anderen Autoren gefunden (ERNST et al. 1986; SÖFFKER, unveröffentlichte Ergebnisse). Danach erreichen die Leberfettgehalte der Kliesche im Herbst die höchsten Werte und nehmen im Frühling mit zunehmender Gonadenentwicklung ab. Nachfolgend sind die mittleren Fettgehalte der Kliesenlebern in einigen Monaten verschiedener Jahre im Gebiet der Deutschen Bucht zusammengestellt (Angaben in % des Leberfrischgewichts):

Monat	I	II	III	IV
Januar	17-18	14	16	23
März		4	8	
Mai	5	5-6	7	
Juni			5	
Juli		29	14	29
August		43		
September		30	18	
Oktober				40
November		37	26	
Dezember	22		24	

I: Ergebnisse dieser Arbeit aus den Jahren 1984 - 86.

II: Berechnet aus Daten von ERNST et al. (1986) aus den Jahren 1981 - 84.

III: Unveröffentlichte Daten von SÖFFKER (Bundesforschungsanstalt für Fischerei) aus den Jahren 1986 - 87.

IV: Berechnet aus Daten von DETHLEFSEN & HUSCHENBETH (1986) aus den Jahren 1979 und 81.

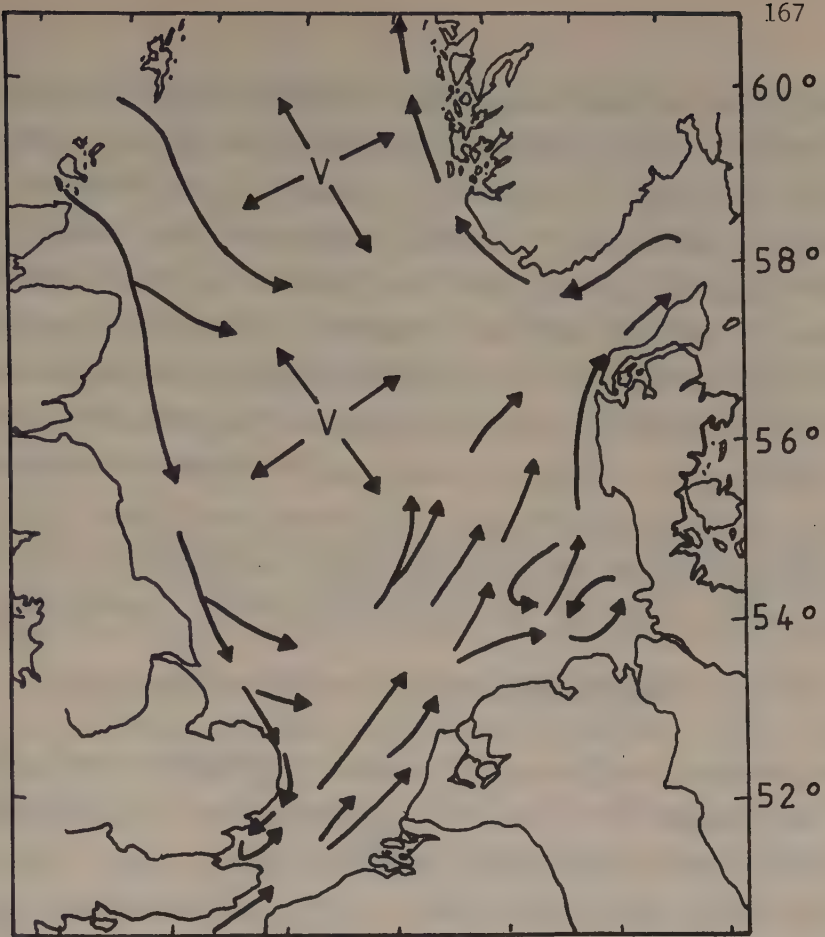


Abb. 38

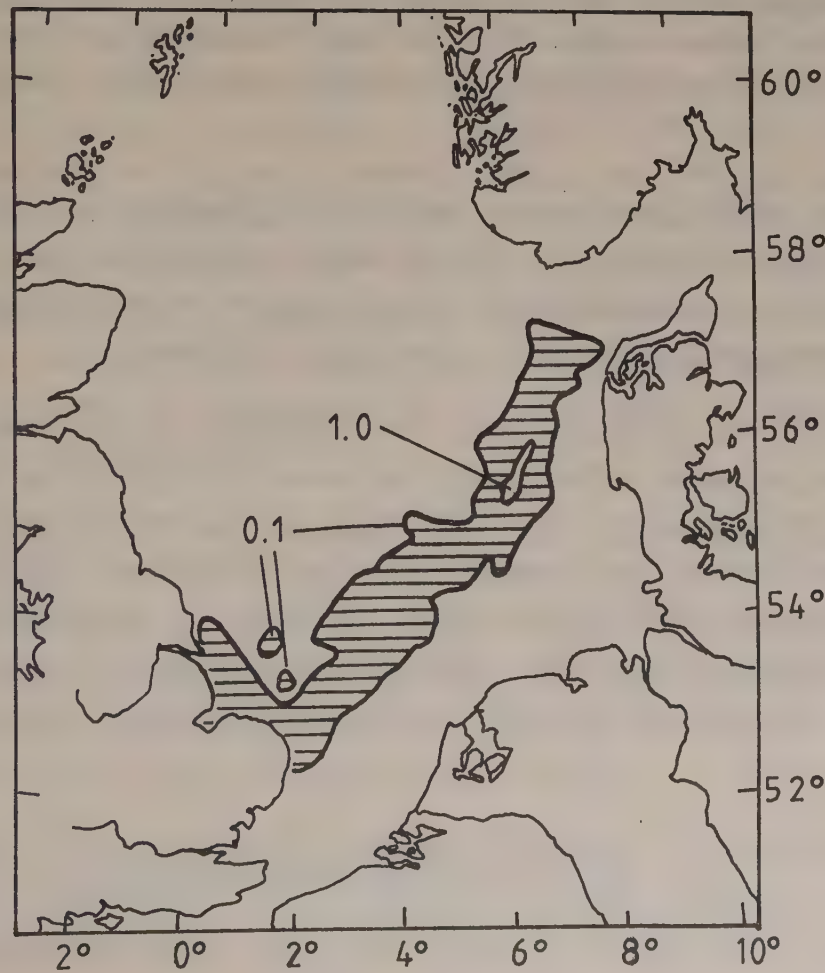


Abb. 39

Jahreszeitliche Schwankungen des Fettgehalts und der Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in den Lebern von Kabeljau (*Gadus morhua*), Flundern (*Plathychtis flesus*) und Schollen (*Pleuronectes platessa*) wurden außerdem von ERNST et al. (1986) ermittelt. Sie fanden in den drei Arten in den Sommer- und Herbstmonaten die höchsten und im Frühjahr die niedrigsten Leberfettgehalte. In den Monaten mit geringem Leberfettgehalt wurde eine Anreicherung des HCBs im Fett gegenüber den Monaten mit hohem Fettgehalt registriert. Beim Lindan war diese Anreicherung nicht so ausgeprägt und bei α -HCH war sie kaum festzustellen, d.h., daß in Monaten mit geringem Fettgehalt eine relative Anreicherung des HCB gegenüber α -HCH auch in anderen Fischarten beobachtet wurde.

Mißbildungsraten an Fischembryonen

Seit 1984 werden entlang der niederländischen und deutschen Nordseeküste systematisch die Mißbildungsraten der Embryonen verschiedener Fischarten untersucht (DETHLEFSEN et al., 1987b). Die regionale Verteilung der Häufigkeit von Mißbildungen aller Entwicklungsstadien aller untersuchten Fischarten ergab im Februar/März 1985 einen Schwerpunkt nördlich der Rheinmündung und einen weiteren vor der schleswig-holsteinischen Küste und den ostfriesischen Inseln.

Besonders auffallend waren hohe Mißbildungsraten im Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titandioxidproduktion (DETHLEFSEN et al., 1987b). In der Region vor den ostfriesischen Inseln waren die Planktonproben häufig mit Ölpartikeln durchsetzt.

In dem Gebiet nördlich der Rheinmündung wurden im Oktober 1981 auch die höchsten PCB-Konzentrationen in Klieschenlebern gefunden (s.o.). Es bestehen also auch hier Koinzidenzen zwischen erhöhten Konzentrationen von Schadstoffen in Organismen und im Wasser und dem Auftreten von biologischen Schäden in Meerestieren. Ein ursächlicher Zusammenhang ist durch diese Übereinstimmungen natürlich noch nicht bewiesen, sondern höchstens wahrscheinlich gemacht.

3.2.9 Abschließende Diskussion

Bei der Untersuchung der regionalen Belastungsunterschiede der

Klieschen aus der Deutschen Bucht wurde festgestellt, daß die Fische aus dem inneren südöstlichen Teil höher kontaminiert waren als die der küstenferneren Gebiete. Nur beim DDT war dieser Unterschied nicht signifikant. Dies hängt mit den großen Schwankungsbreiten der DDT-Konzentrationen in beiden Gebieten zusammen. Die Variationskoeffizienten dieser Konzentrationen waren in beiden Gebieten größer als die der anderen CKW. Die gleichen Unterschiede wurden bereits bei der Untersuchung einzelner Lebern von Klieschen jeweils einer Station beobachtet.

Die Ursache für die erhöhten Konzentrationen der CKW in den Lebern der Klieschen aus der inneren Deutschen Bucht ist der Transport dieser Schadstoffe aus den Flüssen Elbe und Weser. HUSCHENBETH (1986) fand z. B. deutlich höhere Konzentrationen von HCB, Dieldrin und Lindan in Elbfischen als in Nordseefischen. Aus einer Zusammenstellung der PCB-Belastung von Tieren aus dem Nordatlantik, der Nordsee, der Ostsee und deutschen Flüssen im Vergleich zu den PCB-Grenzwerten der neuen Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV) berechnete BÜTHER (unveröffentlicht), daß insbesondere bei Aalen aus der Elbe mit einer Höchstmengenüberschreitung zu rechnen ist.

Im weiteren sollen die Unterschiede der regionalen Verteilungen der einzelnen CKW diskutiert werden. Es wurde z. B. eine Abnahme der relativen Konzentration von Lindan, α -HCH und DDD auf den küstenfernen Stationen gegenüber den anderen CKW beobachtet (Abb. 23), d. h., daß diese CKW einem stärker abnehmenden Konzentrationsgradienten von der inneren Deutschen Bucht zur offenen See als die anderen unterliegen. Ein sehr ähnliches Ergebnis wurde bei der Analyse der Korrelationen der einzelnen CKW untereinander erhalten (Tabelle 31).

Bei der Untersuchung der Verteilung der CKW im gesamten Bereich der südlichen und zentralen Nordsee wurde festgestellt, daß die Hauptquelle des Lindans in der Deutschen Bucht liegt. Dies deckt sich mit Daten zur Belastung der Flüsse des europäischen Festlands. Die höchsten Konzentrationen des Lindans im Wasser wurden in der Elbe und in der Weser gemessen (Tabelle 9).

Im Gegensatz dazu werden die PCB, deren höchsten Konzentrationen in dieser Arbeit immer in der Deutschen Bucht gefunden wurden hauptsächlich aus dem Rhein in die Nordsee transportiert (s. Kap.

15 und Tabelle 9). Durch den Einfluß des Rheinwassers auf die äußere Deutsche Bucht (vgl. PCB-Konzentrationen im Meerwasser, Abb. 36) ist deshalb bei der Kontamination mit PCB ein geringerer Gradient als bei Lindan und α -HCH zu erwarten, denn auch die höchsten α -HCH-Konzentrationen wurden in der Elbe gefunden (Tabelle 9). Messungen von α -HCH und Lindan im Meerwasser ausgehend von der Deutschen Bucht bis zur Rheinmündung zeigten, daß erhöhte Konzentrationen in der inneren Deutschen Bucht zu erwarten sind (ERNST, 1983).

Auch HCB und DDD werden in relativ hohen Konzentrationen im Wasser der Elbe nachgewiesen (Tabelle 9) und durch die Ergebnisse der Analytik von Flundern (*Platichthys flesus*) bestätigt (LUCKAS & HARMS, 1987). Im Bereich der Elbe war die DDD-Konzentration in diesen Fischen höher als die des DDE und DDT, während sie in der Deutschen Bucht stark gegenüber den beiden anderen Kontaminanten abnahm. Ähnliche Ergebnisse wurden von HUSCHENBETH (1986) bei der Untersuchung von Fischen aus der Nordsee und der Elbe erzielt. Bei HCB (und β -HCH) war der Gradient der Konzentrationsabnahme in Richtung offene See in Flundern im Bereich des Elbe-Ästuars am stärksten ausgeprägt, was wahrscheinlich mit einem verstärkten Entzug des sehr unpolaren HCBs (Tabelle 2) aus dem Wasser im ästuarinen Mischungsbereich durch partikuläre Sedimentation erklärt werden kann (DUINKER, 1985; GESAMP, 1987). Die Konzentration des HCBs ist deshalb schon in der inneren Deutschen Bucht so gering, daß in Richtung küstenferner Stationen nur noch eine geringe relative Abnahme gefunden wird (Abb. 23). Nur in Flundern, die von der Elbe in die Deutsche Bucht wandern, wird es hier noch in erhöhten Konzentrationen gemessen (s. Kap. 3.1.5).

Ähnliche Prozesse scheinen bei β -HCH im ästuarinen Mischungsbereich der Elbe eine Rolle zu spielen, da es schon in der inneren Deutschen Bucht nicht mehr in Klieschen nachgewiesen werden kann.

Bei der Bestimmung der Konzentrationsgradienten verschiedener CKW im Wasser der Elbe - ausgehend von einer Station nördlich von Stade bis zum äußeren Elbe-Ästuar - stellte GAUL (DHI, 1985) bei DDD, HCB und β -HCH stärkere Abnahmen als bei α -HCH und Lindan fest:

CKW	Elbe (ng/l)	Elbe-Ästuar (ng/l)
α -HCH	38.4	3.2
β -HCH	43.0	0.72
Lindan	45.6	6.3
HCB	11.6	0.07
DDD	13.0	0.1

α -HCH und Lindan bleiben wahrscheinlich aufgrund ihrer größeren Wasserlöslichkeit im ästuarinen Mischungsbereich eher in Lösung als die anderen genannten CKW. Die Änderung des Konzentrationsverhältnisses von DDD, DDE und DDT läßt sich damit allerdings nicht erklären, da die physikalischen Eigenschaften dieser drei Verbindungen sehr ähnlich sind (Tabelle 2). Im Wasser und in Flundern aus der Elbe ist das DDD am höchsten konzentriert, in der Deutschen Bucht hat zumindest das DDE in Organismen größere Werte. Auch in den Sedimenten der Elbe wird DDD in höheren Konzentrationen als DDE und DDT gefunden (EDER et al., 1987). Die Elbe scheint damit die Hauptquelle für DDD zu sein (in der Weser sind die Konzentrationen wesentlich geringer (Tabelle 9), wie auch bei der Analyse der regionalen Belastung der Klieschen aus der südlichen und zentralen Nordsee ermittelt wurde. Die Ursache für die hohen DDD-Konzentrationen in der Elbe läßt sich nur vermuten, da der Metabolismus des DDTs zum DDD in aquatischen Organismen bisher nur unzureichend geklärt ist (ZAIDI & BANERJEE, 1987). Eine Möglichkeit wäre der Einsatz des DDDs selbst als Insektizid durch Elbe-Anrainer und eine andere ein verstärkter Metabolismus des DDTs zum DDD mit anschließender Freisetzung im limnischen Bereich. Es wird z. B. von ZAIDI & BANERJEE (1987) vorgeschlagen, daß die Dechlorierung des DDTs zum DDD durch Anlagerung des DDTs an die Sauerstoffbindungsstelle im Cytochrom P450 bei Sauerstoffarmut mit anschließender Reduktion und Chloridabspaltung geschieht. Durch den jährlich in der Elbe gemessene Sauerstoffmangel vom Sommer bis zum Herbst (KÖHLER et al., 1986), könnte dieser Prozess beschleunigt werden.

Der Vergleich der CKW-Belastung der Lebern von Klieschen aus der südlichen und zentralen Nordsee ergab schadstoffspezifische regionale Verteilungsmuster. Auch der Fettgehalt der Leber war nicht einheitlich im Untersuchungsgebiet verteilt, sondern er war besonders auf den küstenfernen Stationen signifikant niedriger als in Klieschen von der britischen Küste und aus der Deutschen Bucht. Dies kann eventuell mit regionalen Unterschieden der im November beginnenden Heranreifung der Gonaden (s. u.) und der reduzierten Nahrungsaufnahme der Klieschen im Winter in Zusammenhang stehen (ORTEGA-SALAS, 1980). Differenzen in der Zusammensetzung der Nahrungsorganismen können außerdem eine Rolle spielen (KNUST, 1986). Diese zeigten sich z. B. bei einem Vergleich des Konditionsfaktors der Klieschen, einem Maß für den Ernährungszustand der Fische (KNUST, 1987). Im Gebiet der Deutschen Bucht ist er im jährlichen Rhythmus größeren Schwankungen als auf der Doggerbank unterlegen. Im Januar 1985 war der Konditionsfaktor der Klieschen aus dem ersten Gebiet höher als auf der Doggerbank. Dies läßt auf einen besseren Ernährungszustand der Fische in der Deutschen Bucht und damit auf größere Fettreserven in der Leber schließen.

Die unterscheidbaren Fettgehalte im Untersuchungsgebiet spielen für die regionale Verteilung der CKW-Konzentrationen in Klieschenlebern allerdings nur eine untergeordnete Rolle, wie die Analyse der auf das Frisch- und Fettgewicht bezogenen Ergebnisse zeigte.

Bisher wurde allgemein angenommen, daß eine Abnahme der CKW-Konzentrationen von küstennahen zu küstenfernen Regionen auch in Organismen bestünde (CARLSON, 1986). Die Ergebnisse der Analytik der Lebern von Klieschen aus der Deutschen Bucht vom Dezember 1984 bestätigten zuerst diese Vermutung. Sie trifft nach den vorliegenden Ergebnissen aber nur für den Bereich in unmittelbarer Küstennähe und die den Ästuarien vorgelagerten Gebiete zu. Bei Ausweitung auf die gesamte südliche und zentrale Nordsee scheinen weitere Mechanismen, außer einer bloßen Gleichgewichtseinstellung der CKW-Konzentrationen zwischen Organismus und umgebenden Wasser, eine Rolle zu spielen, so daß in der vorliegenden Arbeit auch küstenfern hohe Kontaminationen von CKW und Schwermetallen in Sedimenten und Organismen beobachtet wurden. Hohe Konzentrationen aller CKW wurden z. B. in dem küstenfernen Gebiet auf dem 56. Breitengrad nordöstlich der Doggerbank in den Sedimenten (Abb. 35), den Klieschenlebern

(Abb. 15) und auch Benthosorganismen (KNICKMEYER, unveröffentlicht) gefunden. Daneben waren die Klieschenlebern aus diesem Gebiet erhöht mit Schwermetallen kontaminiert (Abb. 32b). Die Ursache für die hohe Belastung dieses theoretisch als "nur gering belastet" eingestuften Gebiets ist wahrscheinlich die Sedimentation von belasteten Schwebstoffen (EISMA & KALF, 1987; LOHSE, 1988b) und die direkte Aufnahme der Schadstoffe aus den Sedimenten in die Organismen, wie mehrfach experimentell und im Feld nachgewiesen wurde (s. Kapitel 1.1.3 und 3.1.6).

Im Gebiet der Doggerbank scheinen andere Mechanismen eine Rolle zu spielen, da hier hauptsächlich relativ grobkörnige, unbelastete Sedimente gefunden werden. Die Feinkornfraktion dieser Sande ist jedoch vergleichbar hoch mit CKW belastet, wie die Feinkornfraktion der mittel- bis feinkörnigen, bekanntermaßen hochbelasteten Sedimente der Deutschen Bucht (LOHSE, 1988b). Hier scheint ein ähnlicher Effekt wie bei der von der Partikelkonzentration abhängigen Belastung der Schwebstoffe im Wasser eine Rolle zu spielen. Die Konzentrationen der CKW adsorbiert an den Schwebstoffen, ist um so größer je niedriger die Konzentration der Schwebstoffe im Wasser ist (DUINKER, 1986; DELBEKE & JOIRIS, 1987). Ein möglicher Schluß hieraus wäre: Hohe CKW-Konzentrationen in der Feinkornfraktion der Sedimente treten bei geringem Feinkornanteil auf, und umgekehrt.

BROWN (1986) konnte zeigen, daß sich benthische Makrofaunaspecies hauptsächlich von der Feinkornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) der Oberflächensedimente ernähren. Diese Feinkornfraktion enthält in der zentralen Nordsee einen hohen Anteil an organischem Kohlenstoff (KERSTEN & KLATT, 1988). Dies würde erklären, wie die Kontaminanten dann in die Nahrungskette gelangen. Außerdem besteht das organische Material in den Sedimenten der Doggerbank hauptsächlich (60 %) aus hochoxidiertem terrestrischen Material (WIESNER et al., 1988) mit nur sehr geringem Nährwert. Es muß deshalb zur Aufrechterhaltung der biologischen Funktion mehr von dieser Nahrung aufgenommen werden, was eine erhöhte Belastung der Organismen mit Schadstoffen zur Folge haben kann.

BROWN und Mitarbeiter (1982) fanden bei der Untersuchung der Akkumulation von PCB in Planktonorganismen, daß neben der Gleichgewichtseinstellung mit der Konzentration im Wasser die Nahrungsauf-

nahme für die Höhe der Kontamination eine wichtige Rolle spielt. Sie geben an, daß die PCB-Belastung der Konsumenten in natürlichen Systemen durch die Nahrungsaufnahme über die aus der Gleichgewichtseinstellung vermutete Konzentration nach oben abweichen kann. Die Geschwindigkeit der Rückkehr zum "Grundzustand" ist dann stark abhängig von der Aufnahme- und Abgaberate der PCB. Dabei nimmt die letztere mit zunehmender Organismengröße ab.

Die Sedimente sind etwa um einen Faktor 10 bis 100 geringer als die Schwebstoffe mit CKW belastet, weil die heruntersinkenden, nährstoffreichen Partikel von bestimmten Arten der Benthosorganismen als Nahrung aufgenommen werden (KRÖNKE, 1987) und die CKW dadurch in den Organismus übergehen ohne zu der Sedimentbelastung beizutragen (OSTERROHT & SMETACZEK, 1980).

Die Konzentration der Schwebstoffe im Wasser beträgt im Gebiet der Doggerbank nur etwa 10-20 % von der in der Deutschen Bucht (EISMA & KALF, 1987). DUINKER (1986) fand, daß bei den geringen Konzentrationen an suspendiertem Material in küstenfernen Gebieten die PCB-Konzentration in den Schwebstoffen mehr als eine Größenordnung höher war als küstennah. Er erklärt diesen Sachverhalt damit, daß bei geringen Schwebstoffkonzentrationen hauptsächlich Partikel von kleiner Größe und Dichte vorherrschen, die die PCB besser binden. Dieses feinkörnige, organik-reiche Material wird bevorzugt von suspensionsfressenden Benthosorganismen aufgenommen (MUSCHENHEIM, 1987).

Die genannten Gründe werden wahrscheinlich für die hohe Belastung der Organismen von der Doggerbank mit CKW und Schwermetallen mitverantwortlich sein. Eine endgültige Klärung dieses Sachverhalts wird jedoch erst nach weiterer Erforschung der Zusammenhänge zwischen Schadstofftransport, Sedimentation und Akkumulation in Organismen möglich sein.

Eine weitere Ursache für die signifikant höchsten α -HCH-Konzentrationen in den Klieschen von küstenfernen Stationen kann die langsame Umwandlung von Lindan zu α -HCH, die bereits mehrfach im aquatischen Milieu beobachtet wurde (s. Kap. 1.1.1 u. 1.1.4), sein.

Die an die Schwebstoffe gebundenen Schadstoffe im Gebiet der Doggerbank werden ihren Ursprung wahrscheinlich hauptsächlich in den

englischen Flüssen Forth, Tyne und Humber haben oder mit der Küstenströmung aus der Irischen See verfrachtet worden sein (hohe Schwermetallkonzentrationen in der nordwestlichen Nordsee!). Sie können aber auch über die Atmosphäre in die Nordsee eingetragen werden. Nach den Modellrechnungen (s.o.) und aus den Ergebnissen dieser Arbeit zur Änderung der Konzentrationsverhältnisse werden die Schadstoffe von der englischen Küste über die Doggerbank zum Skagerrak verfrachtet. In ähnlichem Maße werden die Schadstoffe vom Rhein und aus der Deutschen Bucht größtenteils partikulär gebunden in Richtung Norwegen durch die Nordsee transportiert.

Ungefähr 40 Millionen Tonnen von suspendiertem Material wandern jährlich durch die Nordsee. Davon werden etwa 21-31 Millionen Tonnen in der Nordsee abgelagert, und zwar zu etwa 16-25 % in den Ästuarien und im Wattenmeer und zu etwa 50-70 % im Skagerrak, der norwegischen Rinne und im Kattegat (EISMA, 1981b). Die vorläufige Endlagerung der partikulär gebundenen CKW in der norwegischen Rinne wurde von LOHSE (1988a) belegt.

Der Transport der Schadstoffe von den Küstengebieten zum Skagerrak, bzw. an der norwegischen Küste entlang aus der Nordsee heraus, verläuft nach den erzielten Ergebnissen nicht direkt mit den Wassermassen, sondern geht zwischendurch Wechselwirkungen mit den Organismen (Doggerbank) und Sedimenten (nordöstlich der Doggerbank) ein, weil die Schadstoffe zum größten Teil an Partikel gebunden und damit der Nahrungsaufnahme zugänglich sind.

Die unterschiedliche regionale Verteilung der einzelnen CKW in den Klieschen läßt verschiedene starke Quellen, durch die sie in die Nordsee gelangen, erkennen. Während das Lindan hauptsächlich aus der Elbe und der Weser in die Nordsee eingeleitet wird (Abb. 15b), gelangen α -HCH und HCB eher von britischer Seite in die Nordsee (Abb. 15c,d). Die PCB werden in erster Linie durch den Rhein und auch durch die Elbe in den marinen Bereich transportiert. REIJNDERS (1980) fand nur bei den PCB signifikant höhere Konzentrationen in Seehunden aus dem westfriesischen, verglichen mit denen aus dem nordfriesischen Wattenmeer.

Die DDT-Verbindungen sind etwas gleichmäßiger in der Nordsee verteilt, DDT und DDE haben jedoch im westlichen Teil höhere Konzentrationen. LUCKAS (pers. Mitt.) fand bei vergleichenden Untersu-

chungen von Seehunden aus dem Nordmeer und der Deutschen Bucht, daß letztere etwa fünffach höher mit Gesamt-DDT belastet waren als die des Nordmeers. Die PCB-Konzentrationen waren bei ihnen jedoch fünfzigmal so hoch. Daraus kann gefolgert werden, daß die Verbreitung des DDTs in den nördlichen Meeren mittlerweile relativ homogen ist, während hauptsächlich im küstennahen Bereich der Deutschen Bucht hohe PCB-Kontaminationen vorliegen. Eine der Hauptquellen für DDD scheint dagegen noch heute die Elbe zu sein.

Im Wasser und den Sedimenten sind alle CKW jedoch in der Deutschen Bucht bzw. vor der niederländischen Küste am höchsten angereichert.

Im Mai 1985 wurden die geringsten Fettgehalte in der Klieschenleber verglichen mit den Daten vom Dezember 1984, Januar 1985 und Januar 1986 gefunden. Dies kann zum Teil durch die Änderung der Nahrungsaufnahme der Klieschen im laufenden Jahr erklärt werden. Die meisten Klieschen mit leeren Mägen werden im Frühjahr gefunden (KNUST, 1986). Die Abnahme des Lebergewichtes verläuft parallel zur Entwicklung der Gonaden, die im Oktober/November beginnt (ORTEGA-SALAS, 1980). Diese Gewichtsabnahme wird durch den Abbau der Fettreserven, die für die Gonadenentwicklung benötigt werden, verursacht.

KNUST (1987) untersuchte den Jahresgang des Ernährungszustands und der Gonadenentwicklung der weiblichen Kliesche im Gebiet der Deutschen Bucht und der Doggerbank. Er fand in der Deutschen Bucht in den Monaten März bis Mai die geringsten Konditionsfaktoren (Länge-Gewichts-Relation, die auf den Ernährungszustand schließen läßt), während im Herbst ein Maximum ermittelt wurde. Diese Ergebnisse decken sich mit dem Jahresgang des Fettgehalts. Etwa parallel dazu verläuft die in den Mägen der Klieschen gefundene Anzahl der Nahrungsorganismen mit einem Maximum im Juli bis Oktober (KNUST, 1987). Im Gegensatz dazu wird bei der Heranreifung der Gonaden, die ebenfalls von KNUST (1987) anhand des gonadensomatischen Index (Verhältnis von Gonadengewicht zu Fischgewicht) untersucht wurde, das Maximum im Frühjahr gefunden.

Zusammengefaßt verläuft der jährliche Zyklus der weiblichen Kliesche in der Deutschen Bucht etwa folgendermaßen: Im Sommer nach dem Ablaichen beginnt die Kliesche mit vermehrter Nahrungsaufnahme

und baut u. a. in der Leber Fettreserven auf, die im Verlaufe des Winters bei verminderter Nahrungsaufnahme für die Gonadenentwicklung benötigt werden. Mit dem Fett werden auch die CKW in der Leber abgebaut und reichern sich in den heranreifenden Gonaden an (SÖFFKER, persönliche Mitteilung). Beim Abbläichen im Frühjahr ist der niedrigste Leberfettgehalt erreicht, und der Zyklus beginnt von neuem.

Im Verlaufe der jährlichen Änderung des Leberfettgehaltes werden relative Konzentrationsänderungen, insbesondere von HCB und α -HCH (und Lindan) sowie DDD und DDT, beobachtet. Bei den ersten beiden Pestiziden scheint dieses Verhalten direkt vom Leberfettgehalt gesteuert zu sein. Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften, so fällt auf, daß das α -HCH etwa 400 mal besser wasserlöslich und der n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient wesentlich geringer als beim HCB ist (Tabelle 7), das heißt, daß aufgrund dieser Eigenschaften beim Abbau der Fettreserven im jährlichen Zyklus das α -HCH nicht im gleichen Maße wie das HCB im verbleibenden Fett aufkonzentriert wird.

Während die Aufnahme von Organochlorpestiziden im Fisch ein sehr schneller Vorgang ist, ist ihre Eliminierung sehr langsam, d. h. daß die Abgabe nicht der direkt umgekehrte Prozeß der Aufnahme ist (MURTY, 1986). Bei Versuchen zur Eliminierung von HCH und HCB vom Fisch in das umgebende Wasser wurden beim ersteren Halbwertszeiten von einer Woche bis zu 50 Tagen und bei HCB von 7 Monaten bis zu mehreren Jahren festgestellt (MURTY, 1986). Dieser Befund unterstützt die oben gemachte Beobachtung der Aufkonzentrierung von HCB gegenüber α -HCH bei abnehmenden Fettgehalt im Verlaufe des Frühjahrs.

Für die Änderung des Verhältnisses von DDD zu DDT treffen die oben gemachten Annahmen nicht zu, denn beide haben ähnliche Wasserlöslichkeiten und Verteilungskoeffizienten (Tabelle 2). Auch ist über eine unterschiedlich schnelle Eliminierung nichts bekannt. Angaben zur Abbaugeschwindigkeit von DDT variieren bei verschiedenen Fischarten. In der Karpfenart *Pimephales promelas* war die Konzentration von DDE neun Monate nach der Gabe von DDT etwa neunmal so hoch wie die DDT-Konzentration, während die des DDDs nur etwa ein Drittel der DDT-Konzentration ausmachte (JARVINEN et al., 1977). Der Abbau vom DDT zum DDE verläuft im Fisch allgemein sehr

langsam, wobei aber Unterschiede zwischen den Arten bestehen (MURTY, 1986).

Eine denkbare Erklärung für die Änderung des Verhältnisses von DDT zu DDD im Verlaufe des Jahres wäre ein von der Jahreszeit abhängiger Metabolismus des DDTs zum DDD im Fisch. Dieser könnte durch die Temperatur, den Sauerstoffgehalt in der Leber - das DDT wird vermutlich an der Sauerstoffbindungsstelle des Cytochrom P450 zu DDD reduziert (s. Kap. 1.1.4) - oder saisonale Unterschiede der Fischphysiologie verursacht sein. Da während der Monate der Probenahmen kaum Temperaturunterschiede in den Bodenwasserschichten bestanden (6-8°C) und auch die Sauerstoffverhältnisse keine saisonalen Unterscheidungen zwischen diesen Monaten zulassen, scheinen die ersten beiden Faktoren als direkte Einflußgrößen in diesem Fall auszuschneiden. Es bleiben deshalb nur der sich wahrscheinlich mit der jährlichen Gonadenentwicklung ändernde Metabolismus oder Umwandlungsprozesse außerhalb des Fisches als Erklärungsmöglichkeiten für die geringen DDT-Konzentrationen im Mai.

Eine generelle Abnahme der DDT-Kontamination gegenüber DDD und DDE im Laufe mehrerer Jahre wurde von LUCKAS et al. (1980) beobachtet. Danach nahm der DDT-Anteil der ΣDDT in Heringen aus der Mecklenburger Bucht von 43 % im Jahre 1971 auf 33 % im Jahr 1977 ab. Ähnliche Ergebnisse wurden bei dem Vergleich der Daten zur DDT-Belastung der Klieschen in den Jahren 1979-81 und 1984 erzielt (s. Kap. 3.2.8). JENSEN (1982) fand in den Jahren 1973-1977 starke Abnahmen der ΣDDT-Konzentrationen in baltischen Kabeljau und Heringen, während sie in der Nordsee auf einem wesentlich geringeren Niveau relativ konstant blieben. HUSCHENBETH (1986) registrierte dagegen im Zeitraum von 1971-1981 sowohl in Ostsee- als auch in Nordseefischen eine Konzentrationsverminderung der DDT-Verbindungen. Bei den PCB werden diese Konzentrationsabnahmen im allgemeinen nicht gefunden.

Zur Abschätzung von zeitlichen Trends der CKW-Konzentrationen in Fischen ist es sehr wichtig, die Zeitspannen hinreichend groß zu wählen, damit durch einmalige Ereignisse, wie z. B. die geringen Konzentrationen der CKW in den Lebern von Klieschen im Januar 1986, die Analyse nicht beeinflusst wird und zu falschen Schlußfolgerungen Anlaß geben kann.

Im Januar 1986 wurden im Vergleich zum Januar 1985 nur geringere CKW- und Schwermetall-Konzentrationen in Klieschenlebern aus dem gesamten Untersuchungsgebiet der südlichen und zentralen Nordsee gefunden. Der Konzentrationsrückgang von Januar 1985 bis Januar 1986 ist in erster Linie verbunden mit einer Verringerung der Kon-
dition der Kliesche im gleichen Zeitraum (KNUST, pers. Mitt.).

Eine mögliche Ursache für die Verschlechterung des Ernährungszu-
standes können schwere Stürme im Sommer und Herbst des Jahres 1985
gewesen sein. Sie können eine starke Erosion des Meeresbodens be-
wirken und eine Änderung der Zusammensetzung der Benthosorganismen
zur Folge haben (RACHOR & GERLACH, 1978). Es tritt eine Vermin-
derung der Gesamtindividuenzahl und ein Rückgang des Artenreich-
tums ein. Nach schweren Stürmen werden hauptsächlich jüngere Orga-
nismen gefunden, die möglicherweise aufgrund der kürzeren Exposi-
tionszeit geringer mit CKW belastet sind als ältere Tiere.

Die durch den Sturm erodierten Sedimente setzen sich bei ruhigeren
Wetterlagen wieder ab und können mehrere Zentimeter starke Schich-
ten neuen Sediments auf dem Meeresboden bilden (ausführliche Dar-
stellungen in RACHOR & GERLACH, 1978). Diese neuen Sedimente töten
einen Teil der empfindlicheren Bodentiere durch Bedeckung ab.

Verbunden mit der Aufwirbelung der Sedimente während der Stürme
entstehen hohe Partikeldichten pro Volumeneinheit Wasser. Die Be-
lastung dieser Partikel mit CKW könnte, wie bei den Schwebstoffen
beobachtet, umgekehrt proportional zu ihrer Dichte im Wasserkörper
sein (DELBEKE & JOIRIS, 1987).

Bei Schwebstoffuntersuchungen in der Kieler Bucht (Ostsee) fanden
OSTERRROHT & SMETACEK (1980) in den Wintermonaten die höchsten
Sedimentationsraten. Sie führten dies auf die während dieser Zeit
auftretenden größeren Turbulenzen im Wasser zurück. Deshalb vermu-
teten sie, daß es sich bei diesen Schwebstoffen hauptsächlich um
resuspendierte Sedimente handelte. Unterstützt wird diese Hypo-
these durch die Beobachtung, daß die PCB-Belastung der Schweb-
stoffe in den Sommermonaten etwa hundertfach höher als die der Se-
dimente war, während dies im Winter nicht zutraf.

Es ist also denkbar, daß durch die Stürme eine Schicht gering be-
lasteter Oberflächensedimente von einigen Zentimetern Stärke ent-

steht. Da gleichzeitig eine Änderung der Besiedlung mit Benthosorganismen (Verjüngung) stattfindet, ist es möglich, daß in der Kliesche durch beide Faktoren und die Inkorporation geringer belasteter Schwebstoffe durch Benthosorganismen weniger Schadstoffe durch Nahrungsaufnahme akkumuliert werden. Dieser Mechanismus ist sehr hypothetisch und sollte durch gezielte Untersuchungen auf seine Gültigkeit geprüft werden.

4. Schlußfolgerungen

Die Kliesche scheint nach den Ergebnissen dieser Arbeit recht gut als Indikatororganismus zur Aufklärung regionaler Unterschiede der Belastung von Meeresorganismen mit CKW geeignet zu sein. Es ergaben sich z. B. in verschiedenen Regionen der südlichen und zentralen Nordsee reproduzierbar unterscheidbare Konzentrationsmuster. DDT und α -HCH wurden beispielsweise im Gebiet der Doggerbank in den relativ höchsten Konzentrationen, verglichen mit anderen Regionen, gefunden. Auch bei kleinräumigeren Vergleichen wurden z. B. in den Klieschen aus dem Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titandioxidproduktion immer höhere CKW-Konzentrationen als auf Nachbarstationen gefunden.

Ein weiteres Indiz für die Eignung der Kliesche sind die relativ guten Anpassungen der Konzentrationsverteilungen an die Normalverteilung, wenn vorher die nur vereinzelt auftretenden Ausreißer im Bereich der hohen Konzentrationen entfernt worden waren. Es lagen in der Regel keine überlagerten Verteilungen aus hohen und niedrigen Konzentrationsbereichen vor. Im Gegensatz dazu war die Verteilung der HCB-Konzentrationen in Flundern aus einer Reihe niedriger und einigen hohen Konzentrationswerten zusammengesetzt. Dies kann auf das Wanderverhalten der Flunder zurückgeführt werden. Einige Tiere waren wahrscheinlich aus der Elbe (hohe HCB-Konzentrationen) in die innere Deutsche Bucht (Ort der Probennahme) zugewandert. Die Kliesche gilt dagegen auch nach Ergebnissen fischereibiologischer Untersuchungen (LEE, 1972) als relativ ortstreuer Fisch und ist deshalb für regional vergleichende Studien besonders gut geeignet.

Im begrenzten Gebiet der Deutschen Bucht konnte die allgemein vermutete Abnahme der Belastung der Organismen mit Schadstoffen in Richtung zur offenen See bestätigt werden. Die höchsten Kontaminationen der Klieschen mit CKW wurden im südöstlichen Teil des Untersuchungsgebiets, in dem auch die Konzentrationen im Wasser und in den Sedimenten am höchsten waren, gefunden. Dies ist nicht überraschend, da ein Großteil der in die Deutsche Bucht gelangenden CKW durch die Elbe und Weser eingeleitet werden. Aber auch der Rhein scheint zur Belastung der Fische in dieser Region wesentlich beizutragen, wie sich aus den Korrelationsanalysen der CKW andeutete. Mathematische Ausbreitungsmodelle, die die Strömungsver-

hältnisse in der Nordsee berücksichtigen, bestätigen diesen Befund.

Bei Ausweitung des Gebiets auf die südliche und zentrale Nordsee setzt sich der Trend zur Konzentrationsabnahme in Richtung offene See jedoch überraschenderweise nicht weiter fort. Auch auf den küstenfernen Stationen auf dem 56. Breitengrad vor der dänischen Küste und im Bereich der Doggerbank wurde ein Großteil der CKW in unvermindert hohen Konzentrationen in den Lebern der Kliesche gefunden. α -HCH und DDT waren bei Lipidbezug in dieser Region sogar höher konzentriert als in küstennahen Bereichen. Auch die Schwermetalle Cadmium und Blei wurden dort in den Klieschenlebern in erhöhten Konzentrationen gefunden, obwohl sowohl die CKW- als auch die Schwermetallkonzentrationen im Wasser und den Sedimenten der Doggerbankregion geringer als in küstennahen Gebieten waren.

Aus der relativ hohen Belastung der Klieschen küstenferner Stationen mit CKW und Schwermetallen ergibt sich, daß die Höhe der Kontamination von Fischen nicht allein eine Frage der Gleichgewichtseinstellung mit den im Wasser gelösten Schadstoffen ist, sondern daß die Aufnahme dieser Schadstoffe mit der Nahrung eine ganz wesentliche Rolle spielt. Dies wird auch beim Vergleich der CKW-Belastung von Fischen aus dem Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titandioxidproduktion und von benachbarten Stationen deutlich. Da nicht anzunehmen ist, daß die Konzentrationen der CKW im Verklappungsgebiet höher als in benachbarten Wasserkörpern ist, sollte die erhöhte Kontamination der Klieschen aus diesem Gebiet durch Prozesse verursacht worden sein, die letztlich eine vermehrte Zufuhr der CKW durch die Nahrungsaufnahme zur Folge haben (s. Kap. 3.1.6).

Ebenso ist nicht anzunehmen, daß die absoluten Konzentrationen der CKW im Wasser von Januar 1985 bis Januar 1986 drastisch zurückgegangen sind. Beim Lindan wurde vielmehr eine Verdoppelung der Konzentration im Wasser der Deutschen Bucht in diesem Zeitraum festgestellt (s. Abb. 37). Trotzdem war die Kontamination der Klieschen mit CKW und Schwermetallen 1986 wesentlich geringer als 1985. Auch hier haben andere Faktoren bei der Verringerung des Kontaminationsniveaus der Klieschen als die direkte Gleichgewichtseinstellung mit dem umgebenden Wasser eine Rolle gespielt (s. Kap. 3.2.9). Dabei scheint die Aufnahme von mehr oder minder bela-

steten Schwebstoffen und Sedimenten durch Benthosorganismen, die dann den Klieschen als Nahrung dienen, die plausibelste Erklärung zu sein. Dieser Weg der Schadstoffaufnahme von Fischen wurde schon mehrfach experimentell und im Feld nachgewiesen.

Eine homogene Verteilung der Kontaminanten in den Klieschen der südlichen und zentralen Nordsee wurde nicht gefunden. Die höchsten Konzentrationen von Lindan, DDD und den PCB lagen in der Deutschen Bucht und auf küstenfernen Stationen vor der dänischen Küste. α -HCH, DDT und DDE wurden in hohen Konzentrationen vor der britischen Küste und auf küstenfernen Stationen gefunden. Der Transport der CKW durch die Nordsee konnte in verschiedenen Regionen durch den Vergleich der Konzentrationsmuster verfolgt werden. Die Verfrachtung der Schadstoffe, ausgehend von der britischen Küste über die Doggerbank in Richtung Skagerrak und, ausgehend von der Deutschen Bucht (bzw. der niederländischen Küste) in die gleiche Richtung spiegelte sich in regional unterscheidbaren, reproduzierbaren, typischen Konzentrationsmustern der CKW wider. Der beobachtete Transport ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen numerischer Simulationen der Ausbreitung von Schadstoffen in der Nordsee. Die vorläufige "Endablagerung" der CKW in den Sedimenten der Norwegischen Rinne wurde von LOHSE (1988a) nachgewiesen.

Die Meerestiere bleiben von diesem Transport nicht unbeeinflusst, da die CKW aufgrund ihres Adsorptionsvermögens an Schwebstoffe gebunden durch das Meer transportiert werden und mit ihnen sedimentieren. Dadurch kann auch in küstenfernen Gebieten eine erhöhte Kontamination der Organismen bewirkt werden. Die Annahme, daß durch eine rasche Verdünnung und Fixierung der Schadstoffe in den Sedimenten die Fische der offenen Nordsee relativ unbeeinflusst von der Verschmutzung der Küstengewässer bleiben, kann deshalb nicht weiter aufrecht erhalten werden.

Seit 1977 werden von DETHLEFSEN (1984) regelmäßig Meeresfische aus der Deutschen Bucht und der südlichen und zentralen Nordsee auf äußerlich erkennbare Krankheiten untersucht. Er interpretierte die zum Teil hohen Krankheitsraten als Ausdruck einer zunehmenden antropogenen Störung des marinen Ökosystems. Auch im Gebiet der Doggerbank, das bisher als unverschmutzte Region der Nordsee betrachtet wurde, fand er wiederholt erhöhte Fischkrankheitsraten. Aus diesem Grunde wurde kontrovers diskutiert, ob die Fischkrankheiten

überhaupt mit der Meeresverschmutzung in ursächlichem Zusammenhang stehen. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen der CKW- und Schwermetallanalytik in den Klieschen kann die Doggerbank nun nicht mehr länger als "kontaminationsfreies" Gebiet betrachtet werden. Es können auch hier hohe Fischkrankheitsraten durch die Meeresverschmutzung induziert sein.

Durch diese Arbeit konnten nicht alle Fragen zur Schadstoffdynamik in der Nordsee geklärt werden, und es wurden neue aufgeworfen. Deshalb sollten folgende Punkte einer weiteren wissenschaftlichen Bearbeitung unterworfen werden:

Zur weiteren Erforschung des Transfers der CKW in die Fische in bisher als "unbelastet" geltenden Gebieten sollte die Kontamination der Schwebstoffe, Sedimente und Benthosorganismen im Vergleich zu als belastet geltenden Gebieten untersucht werden. Dabei ist besonderes Augenmerk darauf zu richten, welche Bestandteile der Sedimente in welchen Mengen letztendlich der Nahrungsaufnahme dienen. Außerdem ist zu prüfen, ob eventuell regional unterschiedliche Nahrungsorganismen aufgrund ihrer Physiologie über differenzierbare Kontaminationsniveaus verfügen.

Das Untersuchungsgebiet sollte auf die nördliche Nordsee und den Skagerrak (Norwegische Rinne) ausgedehnt werden, weil in diesen Gebieten in Sedimenten und Organismen insbesondere erhöhte Schwermetallkonzentrationen gefunden wurden. Unter Zuhilfenahme der Analyse der Konzentrationsverhältnisse können dann weitergehende Aussagen über den Transport der CKW durch die Nordsee gemacht werden.

Außerdem sollte ein besonderes Augenmerk auf die saisonale Beeinflussung der Konzentrationsmuster der CKW (z. B. durch Fettgehaltsänderung) in Organismen gelegt werden. Ergebnisse aus solchen Untersuchungen würden z. B. das Verständnis des Metabolismus von DDT erweitern und auch einen weiteren Einblick in die Dynamik der Aufnahme und Abgabe von CKW durch Meeresorganismen gestatten.

Die Wirkung der CKW auf die Meeresorganismen sollte durch weitere parallele Untersuchungen der Kontamination von Fischen und dem Auftreten von Krankheiten einer detaillierteren Analyse zugänglich gemacht werden. Dabei sollten auch Schädigungen der inneren Organe, insbesondere der Leber berücksichtigt werden. Es sollte bei

diesem Monitoring biologischer Effekte auch die Belastung der Fische mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) ermittelt werden. Im Puget-Sound-Gebiet (Washington, USA) wurden z. B. signifikante Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Lebertumoren und den PAK-Konzentrationen festgestellt (MALINS et al., 1988).

Da es aufgrund der vielen Faktoren und Wechselwirkungen, die zum Ausbruch von Fischkrankheiten beitragen können, prinzipiell nicht möglich sein wird, einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Belastung der Fische mit einem oder mehreren Schadstoffen und einem bestimmten Krankheitsbild in der freien Natur wissenschaftlich zu beweisen, sollten aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse wirksame Maßnahmen zur Verminderung der Schadstoffeinträge in die Nordsee sofort eingeleitet werden. Dies ist insbesondere wegen des massenhaften Sterbens der Seehunde an der dänischen, deutschen und niederländischen Nordseeküste geboten. Die Seehunde sind als Endglieder der Nahrungskette - ähnlich dem Menschen - besonders hoch mit CKW belastet (Tabelle 4). Die Kontamination führt zu einer Schwächung des Immunsystems der Tiere und erleichtert dadurch den Ausbruch von Infektionskrankheiten. Diese Promotorfunktion könnte möglicherweise auch in Fischen zum vermehrten Auftreten von Krankheiten führen.

Es ist außerdem denkbar, daß ökologische Schäden aufgrund der ungewöhnlich großen Speicherkapazität des Systems Nordsee erst nach sehr langen Phasen der Schadstoffeinleitung erkannt werden. Dann kann es für Gegenmaßnahmen bereits zu spät sein, denn auch bei einem sofortigen Stop der Einleitungen wird ein Rückgang der Belastung erst nach Jahren zu erwarten sein. Aus diesem Grunde muß zum Nordseeschutz das Vorsorgeprinzip angewendet werden, d. h. im konkreten Fall z. B.:

1. Ein sofortiges PCB- und Lindan-Anwendungsverbot;
2. Sofortige schadlose und kontrollierte Beseitigung von PCB-haltigen Produkten;
3. Umstellung der intensiven Landwirtschaft auf extensive Produktionsweisen mit minimalem Düngereinsatz unter Vermeidung von Pestiziden;
4. Minimierung der Schadstoffeinleitungen aus der industriellen Produktion und den Haushalten;

5. Entwicklung von Substituenten für chlorierte Verbindungen im Anwendungsbereich und in der chemischen Produktion.

Mit dem letzten Punkt würde auch das Beseitigungsproblem von chlorierten Abfällen, die zur Zeit zu einem Großteil auf der Nordsee verbrannt werden, gelöst werden können.

5. Danksagung

Der größte Teil der mit dieser Dissertation verbundenen Arbeiten wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie unter der Projektnummer MFU 05438 finanziert. Besonderer Dank gilt der chemisch-technischen Assistentin Frau Lilly-Carmen Fischer, die mir bei den praktischen Laborarbeiten hilfreich zur Seite stand.

Herrn Dr. Volkert Dethlefsen, der an der Planung des Projektes maßgebenden Anteil hatte, sei an dieser Stelle für seine kontinuierliche Unterstützung und zahlreichen Anregungen gedankt. Außerdem möchte ich allen Projektteilnehmern für die gute Zusammenarbeit und fruchtbaren Diskussionen danken. Hier sei besonders Herr Thomas Claussen hervorgehoben, der mit mir die Proben für unterschiedliche Aspekte der analytischen Arbeiten teilte.

Herrn Prof. Dr. Wolfram Thiemann gilt mein Dank für die Betreuung und Begutachtung der Dissertation. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Wolfram Schröer für seine gutachterliche Tätigkeit.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau, Rosemarie Büther, herzlich für die große Hilfe, die sie mir bei der technischen Abfassung des Manuskripts zuteil werden ließ, und die große Geduld während der Endphase der Arbeit danken.

6. Literatur

- ADDISON, R.F. & D.E. WILLIS, 1978: The metabolism by rainbow trout (*Salmo gairdnerii*) of p,p'-(¹⁴C)DDT and some of its possible degradation products labeled with ¹⁴C.- Toxicol. Appl. Pharmacol. **43**: 303-315.
- ADDISON, R.F., M.E. ZINCK, D.E. WILLIS et al., 1979: Induction of hepatic mixed function oxidases in trout by polychlorinated biphenyls and butylated monochlorodiphenyl ethers.- Toxicol. Appl. Pharmacol. **49**, 245-248.
- AHR, H.J., L.J. KING, W. NASTAINCZYK et al., 1982: The mechanism of reductive dehalogenation of halothane by liver cytochrome P-450.- Biochem. Pharmacol. **31**: 383-390.
- ALBRECHT, H., 1988: Sediment studies in the German Bight and adjacent areas of the North Sea.- in: "Report of the ICES Advisory Committee on Marine Pollution, 1987.", Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **150**: 112-131.
- ANDERSON, R.B. & O.C. FENDERSON, 1970: An analysis of variation of insecticide residues in landlocked Atlantic salmon (*Salmo salar*). J. Fish. Res. Bd. Canada **27**: 1-11.
- ARGE-ELBE, 1983: Chlorierte Kohlenwasserstoffe - Daten der Elbe - von Schnakkenburg bis zur See, 1980-1982.- Hamburg, Wassergütestelle Elbe: 107 pp.
- BACHE, C.A., J.W. SERUM, W.D. YOUNGS et al., 1972: Polychlorinated biphenyl residues: Accumulation in Cayuga lake trout with age.- Science **117**: 1191-1192.
- BAKER, M.T. & R.A. VAN-DYKE, 1984: Metabolism dependent binding of the chlorinated insecticide DDT and its metabolite, DDD, to microsomal protein and lipids.- Biochem. Pharmacol. **33**: 255-260.
- BALLSCHMITER, K., M. ZELL & H.J. NEU, 1978: Persistence of PCBs in the ecosphere: Will some PCB components "never" degrade?- Chemosphere **7**: 173-176.
- BALLSCHMITER, K. & M. ZELL, 1980: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography.- Fresenius Z. Anal. Chem. **302**: 20-31.
- BECK, H. & W. MATHAR, 1985: Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln.- Bundesgesundheitsblatt **28,1**: 1-12.

- BECKER, P.H., A. BÜTHE & W. HEIDMANN, 1985: Schadstoffe in Gelegen von Brutvögeln der deutschen Nordseeküste. I. Chlororganische Verbindungen.- J. Orn. **126**: 29-51.
- BEIER, H., 1968: Lehrbuch der organischen Chemie.- Leipzig, S. Hirzel Verlag: 815 pp.
- BEND, J.R., M.O. JAMES & P.M. DANSETTE, 1977: In vitro metabolism of xenobiotics in some marine animals. Ann. N.Y. Acad. Sci. **298**: 505-521.
- BENEZET, H.J. & F. MATSUMURA, 1973: Isomerization of gamma-BHC to α -HCH in the environment.- Nature **243**: 480-481.
- BENGTSOON, B.-E., 1980: Long-term effects of PCB (Clophen A 50) on growth, reproduction and swimming performance in the minnow, *Phoxinus phoxinus*.- Wat. Res. **14**: 681-687.
- BERTRAM, H.P., F.H. KEMPER & C. ZENZEN, 1985: Man - a target of ecotoxicological influences.- In "Pollutants and Their Ecotoxicological Significance", (ed. H.W. NÜRNBERG), Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, John Wiley & Sons Ltd., 415-439.
- BLMP, 1984: Gemeinsames Bund/Länder-Messprogramm für die Nordsee - Gewässergütemessungen im Küstenbereich der Bundesrepublik Deutschland 1982/83.- Hannover, der Niedersächsische Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten u.a.: 140 pp.
- BLMP, 1986: Gemeinsames Bund/Länder-Messprogramm für die Nordsee - Gewässergütemessungen im Küstenbereich der Bundesrepublik Deutschland 1984/85.- Hannover, der Niedersächsische Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten u.a.: 194 pp.
- BMFT, 1986: Nordseereport.- Bonn, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Referat Öffentlichkeitsarbeit, 40 pp.
- BMUNR, 1987: Umweltpolitik - Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag zur Vorbereitung der 2. Internationalen Nordseeschutz-Konferenz (2. INK).- Deutscher Bundestag, 11. Wahlperiode, Drucksache 11/878: 39 pp; Graphische Ergänzung: 16 pp.
- BOON, J.P., M.B. VAN ZANTVOORT, M.J.M.A. GOVAERT, et al., 1985: Organochlorines in benthic polychaetes (*Nephtys spp.*) and sediments from the southern North Sea. Identification of individual PCB components.- Neth. J. Sea Res. **19**: 93-109.
- BRAUN, F. & B. GOSSLING, 1983: Zur PCB- und Pestizidbelastung bayerischer Gewässer (1977-1982).- München, Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung: 93 pp.

- BROWN, M.P., J.J.A. McLAUGHLIN, J.M. O'CONNOR et al., 1982: A mathematical model of PCB accumulation in plankton.- *Ecological Modelling* **15**: 29-47.
- BROWN, S.L., 1986: Feces of intertidal benthic invertebrates: Influence of particle selection in feeding on trace element concentration.- *Mar. Ecol. Progr. Ser.* **28**: 219-231.
- BRUGGEMAN, W.A., J. van der STEEN & O. HUTZINGER, 1982: Reversed-phase thin-layer chromatography of polynuclear aromatic hydrocarbons and octanol-water partition coefficients. Relationship with hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficients.- *J. Chrom.* **238**: 335-346.
- BRUNN, H., 1982: Höchstmengenverordnung für polychlorierte Biphenyle in tierischen Rohstoffen und daraus hergestellten Nahrungsmitteln?- *Fleischwirtschaft* **62**, 1178-1181.
- BRUNSTRÖM, B. & L. REUTERGÅRDH, 1986: Differences in sensitivity of some avian species to the embryo toxicity of a PCB, 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl, injected into the eggs.- *Environ. Pollut. Ser. A* **42**: 37-47.
- BUCHWALD, K., G. RINCKE & K.-U. RUDOLPH, 1985: Gutachtliche Stellungnahme zu den Umweltproblemen der ostfriesischen Inseln - Schlußbericht -.- Hannover, Zwingenberg, Nordhorn: 434 pp.
- BÜTHER, H., P. RICKLEFS, H. TEUTSCH & W. THIEMANN, 1986: Glutathione does not enhance the overall-rate of metabolism of halogenated methanes.- *Chemosphere* **15**: 1043-1062.
- BUHLER, D.R. & D.E. WILLIAMS, 1988: The role of biotransformation in the toxicity of chemicals.- *Aquat. Toxicol.* **11**: 19-28.
- BUTLER, P.A., R. CHILDRESS & A.J. WILSON, 1972: The association of DDT residues with losses in marine productivity.- In: "Marine Pollution and Sea Life", (ed. M. RUIVO), London, Fishing News Books, Ltd., 262-266.
- CAMERON, P., H. v.WESTERNHAGEN, V. DETHLEFSEN et al., 1986: Chlorinated hydrocarbons in North Sea whiting (*Merlangius merlangus*) and effects on reproduction.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., **E 25**: 8 pp.
- CARLSON, H. (ed.), 1986: Quality Status of the North Sea.- *Dt. hydrogr. Z. Erg.-H. B*, Nr. **16**: 424 pp.

- CETINKAYA, M., J. VON DÜSZELN, W. THIEMANN et al., 1984: Untersuchung von Organochlor-Pestizidrückständen in Roh- und Röstkaffee und deren Abbauverhalten beim Röstprozeß.- Z. Lebensm. Unters. Forsch. **179**: 5-8.
- CETINKAYA, M., 1985: Schwerflüchtige Organochlorverbindungen in der Muttermilch - Herkunft und Abschätzung der Belastung.- Universität Bremen, FB 2, Dissertation: 81 pp.
- CLAUSSEN, T., 1988: Characteristic levels and spatial distribution of trace metals in flatfish (dab, Limanda limanda) from the German Bight and the southern North Sea.- Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg **65**: in press.
- CONNELL, D.W., 1988: Bioaccumulation behavior of persistent organic chemicals with aquatic organisms.- Reviews of Environmental Contamination and Toxicology **101**: 117-154.
- COSSA, D., M. PICARD-BERUBE & J.-P. GOUYGOU, 1983: Polynuclear aromatic hydrocarbons in mussels from the estuary and north-western Gulf of St. Lawrence, Canada.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. **31**: 41-47.
- COURTNEY, W.A.M. & W.J. LANGSTON, 1980: Accumulation of polychlorinated biphenyls in turbot (*Scophthalmus maximus*) from seawater sediments and food.- Helgoländer Meeresunters. **33**: 333-339.
- COWAN, A.A., 1978: Organochlorine compounds in mussels from Scottish coastal waters.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., **E 39**: 6 pp.
- DANISH MARINE MONITORING, 1977: Methods and Data, Part I: ΣDDT, Dieldrin, PCB and Mercury in Fish from Marine Areas, 1968-1970.- Copenhagen, National Agency of Environmental Protection: 23 pp.
- DAWSON, R. & J.P. RILEY, 1977: Chlorine-containing pesticides and polychlorinated biphenyls in British coastal waters.- Estuarine and Coastal Marine Science **4**: 55-69.
- DELBEKE, K. & C. JOIRIES, 1983: Transfer and accumulation mechanisms of organochlorine residues in the North Sea ecosystem.- Brüssel, Freie Universität, Laboratorium für Ökotoxikologie: 28 pp.
- DELBEKE, K. & C. JOIRIS, 1987: Accumulation mechanisms and geographical distribution of PCBs in the North Sea.- London, W R Environment, International Conference on the Environmental Protection of the North Sea, Poster Paper: 7 pp.

- DER RAT VON SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN, 1980: Umweltprobleme der Nordsee, Sondergutachten Juni 1980.- Stuttgart und Mainz, Verlag W. Kohlhammer GMBH: 503 pp.
- DETHLEFSEN, V., 1984: Diseases in North Sea fishes.- Helgoländer Meeresunters. 37: 353-374.
- DETHLEFSEN, V. & E. HUSCHENBETH, 1986: Regional differences in organochlorine residues in livers of dab (Limanda limanda) and plaice (Pleuronectes platessa) of the southern North Sea.- Arch. FischWiss. 37: 25-42.
- DETHLEFSEN, V., B. WATERMANN & M. HOPPENHEIT, 1987a: Diseases of North Sea dab (Limanda limanda L.) in relation to biological and chemical parameters.- Arch. Fischwiss. 37: 107-237.
- DETHLEFSEN, V., P. CAMERON, H. v.WESTERNHAGEN & D. JANSSEN, 1987b: Morphologische und chromosomale Untersuchungen an Fischembryonen der südlichen Nordsee im Zusammenhang mit der Organochlorkontamination der Elterntiere.- Hamburg, Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Veröff. Inst. Küsten- u. Binnenfischerei Nr. 97: 57 pp.
- DHI, 1984: Gütezustand der Nordsee.- Hamburg, Deutsches Hydrographisches Institut, Meereskundliche Beobachtungen und Ergebnisse Nr. 55: 135 pp.
- DHI, 1985: Überwachung des Meeres, Bericht für das Jahr 1983, Teil II, Daten.- Hamburg, Deutsches Hydrographisches Institut: 135 pp.
- DHI, 1987: Überwachung des Meeres, Bericht für das Jahr 1985, Teil II, Daten.- Hamburg, Deutsches Hydrographisches Institut: 144 pp.
- DICKE, M., D. SCHMIDT & A. MICHEL, 1987: Trace metal distribution in the North Sea.- In "Heavy Metals in the Environment", Vol.II. (eds. S.E. LINDBERG & T.C. HUTCHINSON), Edinburgh, CEP Consultants Ltd., 312-314.
- DICKSON, A.G. & J.P. RILEY, 1976: The distribution of short-chain halogenated aliphatic hydrocarbons in some marine organisms.- Mar. Poll. Bull. 7: 167-189.
- DRESCHER, H.E., U. HARMS & E. HUSCHENBETH, 1977: Organochlorines and heavy metals in the harbour seal from the German North Sea coast.- Marine Biology 41: 99-106.

- DUINKER J.C. & M.T.J. HILLEBRAND, 1979: Behaviour of PCB, penta-chlorobenzene, alpha-HCH, gamma-HCH, beta-HCH, dieldrin, endrin, and p,p-DDD in the Rhine-Meuse estuary and the adjacent coastal area.- *Neth. J. Sea Res.* **13**: 256-281.
- DUINKER, J.C., M.T.J. HILLEBRAND, R.F. NOLTING et al., 1980: The river Varde Å: Processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing.- *Neth. J. Sea Res.* **14**: 237-267.
- DUINKER, J.C., M.T.J. HILLEBRAND, R.F. NOLTING et al., 1982a: The river Elbe: Processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing.- *Neth. J. Sea Res.* **15**: 141-169.
- DUINKER, J.C., M.T.J. HILLEBRAND, R.F. NOLTING et al., 1982b: The river Weser: Processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. - *Neth. J. Sea Res.* **15**: 170-195.
- DUINKER, J.C. & M.T.J. HILLEBRAND, 1983a: Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques.- *Environ. Sci. Technol.* **17**: 449-456.
- DUINKER, J.C. & M.T.J. HILLEBRAND, 1983b: Composition of PCB mixtures in biotic and abiotic marine compartments (Dutch Wadden Sea).- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **31**: 25-32.
- DUINKER, J.C., M.T.J. HILLEBRAND & J.P. BOON, 1983: Organochlorines in benthic invertebrates and sediments from the Dutch wadden sea: Identification of individual PCB components.- *Neth. J. Sea Res.* **17**: 19-38.
- DUINKER, J.C., J.P. BOON & M.T.J. HILLEBRAND, 1984: Organochlorines in the Dutch wadden sea.- *Publ. Ser. Neth. Inst. Sea Res.* **10**: 211-228.
- DUINKER, J.C., 1985: Estuarine processes and riverborne pollutants.- In "Pollutants and Their Ecotoxicological Significance", (ed. H.W. NÜRNBERG), Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, John Wiley & Sons Ltd., 227-238.
- DUINKER, J.C., M.T.J. HILLEBRAND, R.F. NOLTING et al., 1985: The river Ems: Processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing.- *Neth. J. Sea Res.* **19**: 19-29.

- DUINKER, J.C., 1986: The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area).- *Neth. J. Sea Res.* **20**: 229-238.
- DUINKER, J.C., D.E. SCHULZ & G. PETRICK, 1987: Selection of chlorobiphenyls for analysis in environmental samples.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., **E 40**: 9 pp.
- DUURSMAN, E.K., J. NIEUWENHUIZE, J.M.van LIERE & M.T.J. HILLEBRAND, 1986: Partitioning of organochlorines between water, particulate matter and some organisms in estuarine and marine systems of the Netherlands.- *Neth. J. Sea Res.* **20**: 239-251.
- DYBERN, B.I. & S. JENSEN, 1978: DDT and PCB in fish and mussels in the Kattegat - Skagerrak area.- *Meddn Havsfisk. Lab. Lyrsekil* **232**: 1-17.
- EDER, G., R.G. SCHAEFER, W. ERNST et al., 1976: Chlorinated hydrocarbons in animals of the Skagerrak.- *Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremerh.* **16**: 1-9.
- EDER, G. & K. WEBER, 1980: Chlorinated phenols in sediments and suspended matter of the Weser estuary.- *Chemosphere* **9**: 111-118.
- EDER, G., W. ERNST, H. GOERKE et al., 1981: Organochlorine residues analysed in invertebrates of the Dutch wadden sea by two methods.- *Neth. J. Sea Res.* **15**: 78-87.
- EDER, G., 1984: Organische Umweltchemikalien in marinen Sedimenten.- *Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremerh.* **20**: 41-48.
- EDER, G., R. STURM & W. ERNST, 1987: Chlorinated hydrocarbons in sediments of the Elbe river and the Elbe estuary.- *Chemosphere* **16**: 2487-2496.
- EDOM, E. & H.-J. RAPSCH & G.M. VEH, 1986: Reinhaltung des Meeres. Nationale Rechtsvorschriften und internationale Übereinkommen.- Köln, Berlin, Bonn, München, Carl Heymanns Verlag KG: 409 pp.
- EG, 1976: Richtlinie des Rates vom 4. Mai 1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft (76/464/EWG).- *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* Nr. L 129/23-29.
- EISLER, R., 1970: Acute toxicities of organochlorine and organophosphorus insecticides to estuarine fishes.- *Tech. Pap. Fish Wildl. Serv. U. S.* **46**: 1-12.

- EISMA, D., 1981a: Supply and deposition of suspended matter in the North Sea.- Spec. Publs Int. Ass. Sediment. **5**: 415-428.
- EISMA, D., 1981b: The mass-balance of suspended matter and associated pollutants in the North Sea.- Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer **181**: 7-14.
- EISMA, D. & J. KALF, 1987: Dispersal, concentration and deposition of suspended matter in the North Sea.- J. Geol. Soc., London **144**: 161-178.
- EKELUND, R., A. GRANMO, M. BERGGREN et al., 1987: Influence of suspended solids on bioavailability of hexachlorobenzene and lindane to the deposit-feeding marine bivalve, *Abra nitida* (Müller).- Bull. Environ. Contam. Toxicol. **38**: 500-508.
- ENGST, R., R. M. MACHHOLZ & M. KUJAWA, 1974: Metabolismus des Lindan Abbau von Lindan durch Schimmelpilzkulturen. Unkonjugierte Metabolite.- Die Nahrung **18**: 737-745.
- ENGST, R., R.M. MACHOLZ & M. KUJAWA, 1977: Recent state of lindane metabolism.- Res. Rev. **68**: 59-90.
- ERICKSON, M.D., J.S. STANLEY, J.K. TURMAN et al., 1988: Determination of byproduct polychlorobiphenyls in commercial products and wastes by high-resolution gas chromatography / electron impact mass spectrometry.- Environ. Sci. Technol. **22**: 71-76.
- ERNST, W., R.G. SCHÄFER, H. GOEKRE et al., 1974: Aufarbeitung von Meerestieren für die Bestimmung von PCB, DDT, DDE, DDD, gamma-HCH und HCB.- Fresenius Z. Anal. Chem. **272**: 358-363.
- ERNST, W., H. GOERKE, G. EDER et al., 1976: Residues of chlorinated hydrocarbons in marine organisms in relation to size and ecological parameters I. PCB, DDT, DDE and DDD in fishes and molluscs from the English Channel.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. **15**: 55-65.
- ERNST, W., 1977: Determination of the bioconcentration potential of marine organisms. A steady state approach. I. Bioconcentration data for seven chlorinated pesticides in mussels (*Mytilus edulis*) and their relation to solubility data.- Chemosphere **6**: 731-740.
- ERNST, W., H. GOERKE & K. WEBER, 1977: Fate of ^{14}C -labelled di-, tri- and pentachlorobiphenyl in the marine annelid *Nereis virens*. II. Degradation and faecal elimination.- Chemosphere **6**: 559-568.

- ERNST, W. & K. WEBER, 1978a: The fate of pentachlorophenol in the Weser Estuary and the German Bight.- Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremerh. **17**: 45-53.
- ERNST, W. & K. WEBER, 1978b: Chlorinated phenols in selected estuarine bottom fauna.- Chemosphere **7**: 867-872.
- ERNST, W., 1979: Factors affecting the evaluation of chemicals in laboratory experiments using marine organisms.- Ecotoxical. Environ. Saf. **3**: 90-98.
- ERNST, W., 1983: Hexachlorcyclohexan im marinen Bereich.- In "Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln", DFG-Forschungsbericht, Verlag Chemie, 34-38.
- ERNST, W., 1984: Pesticides and technical organic chemicals.- In: "Marine Ecology", Vol. V, Part 4, John Wiley & Sons Ltd., 1627-1709.
- ERNST, W., V. WEIGELT & K. WEBER, 1984: Octachlorostyrene - a permanent micropollutant in the North Sea.- Chemosphere **13**: 161-168.
- ERNST, W., 1986: Hexachlorobenzene in the marine environment: Distribution, fate and ecotoxicological aspects.- in: "Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, held at IARC, Lyon, France, 24-28 June 1985", (eds. C.R. MORRIS & J.R.P. CABRAL), Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, IARC Scientific Publications No **77**, 211-223.
- ERNST, W., G. EDER, H. GOERKE et al., 1986: Organische Umweltchemikalien in deutschen Ästuarien und Küstengewässern, Vorkommen, Biotransfer, Abbau.- BMFT-FB-M-86-001: 72 pp.
- FALKNER, R. & W. SIMONIS, 1982: PCB im Lebensraum Wasser (Aufnahme und Anreicherung durch Organismen - Probleme der Weitergabe in der Nahrungspyramide). Eine Literaturübersicht für den Zeitraum 1972-79.- Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. **17**: 1-74.
- FAO, 1983: Manual of Methods in Aquatic Environmental Research; Part 9 - Analyses of Metals and Organochlorines in Fish.- FAO Fish. Tech. Pap. **212**: 33 pp.
- FOLKE, J. & J. BIRKLUND, 1986: Danish coastal water levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total halogens in blue mussels (*Mytilus edulis*).- Chemosphere **15**: 895-900.

- FREEMAN, H.C., G. SANGALANG & B. FLEMMING, 1982: The sublethal effects of a polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) diet on the atlantic cod (*Gadus morhua*).- *Sci. Tot. Environ.* **24**: 1-11.
- FRIEGE, H. & R. NAGEL, 1982: PCB - Das tägliche Gift.- Karlsruhe, BBU-Verlag: 90 pp.
- FÜRST, P., L. KRÜGER, H.-A. MEEMKEN et al., 1987: Gehalte des PCB-Ersatzproduktes Ugilec (Tetrachlorbenzyltoluole) in Fischen aus Gebieten mit intensivem Bergbau.- *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **185**: 394-397.
- GAUL, H. & U. ZIEBARTH, 1983: Method for the analysis of lipophilic compounds in water and results about the distribution of different organochlorine compounds in the North Sea.- *Dt. Hydrogr. Z.* **36**: 191-212.
- GESAMP, 1987: Land/Sea Boundary Flux of Contaminants: Contributions from Rivers.- IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution, Reports and Studies No. **32**: 172 pp.
- GOEL, M.R., M.A. SHARA & S.J. STOHS, 1988: Induction of lipid peroxidation by hexachlorocyclohexane, dieldrin, TCDD, carbon tetrachloride, and hexachlorobenzene in rats.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **40**: 255-262.
- GOERKE, H. & W. ERNST, 1977: Fate of ^{14}C -labelled di-, tri- and pentachlorobiphenyl in the marine annelid *Nereis virens*. I. Accumulation and elimination after oral administration.- *Chemosphere* **6**: 551-558.
- GOERKE, H., G. EDER, K. WEBER et al., 1979: Patterns of organochlorine residues in animals of different trophic levels from the Weser estuary.- *Marine Poll. Bull.* **10**: 127-133.
- GRANBY, K., 1987: Levels of Hydrocarbons and Chlorinated Compounds in the Danish Sea Areas, 1985-1986.- Charlottenlund, Denmark, Report of the marine pollution Laboratory **12**: 22 pp.
- HAHN, H. & H.P. THIER, 1973: Schnelle Aufarbeitung fetthaltiger Lebensmittel für die Rückstandsanalyse einiger Chlorkohlenwasserstoffe.- *Mittbl. GDCh Fachgr. Lebensmittelchem. u. gerichtl. Chem.* **27**: 145-147.
- HANSEN, D.J., P.R. PARRISH & J. FORESTER, 1974: Aroclor 1016: Toxicity to and uptake by estuarine animals.- *Environ. Res.* **7**: 363-373.

- HANSEN, P.-D., H. v.WESTERNHAGEN & H. ROSENTHAL, 1985: Chlorinated hydrocarbons and hatching success in baltic herring spring spawners.- *Mar. Environ. Res.* **15**: 59-76.
- HARDING, L.W. & J.H. PHILLIPS, 1978: Polychlorinated biphenyls: Transfer from microparticulates to marine phytoplankton and the effects on photosynthesis.- *Science* **202**: 1189-1192.
- HARDING, G.C., 1986: Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment.- *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **33**: 167-191.
- HARMS, U., H.E. DRESCHER & E. HUSCHENBETH, 1977/78: Further data on heavy metals and organochlorines in marine mammals from German coastal waters.- *Meeresforschung* **26**: 153-161.
- HARMS, U. & T. CLAUSSEN, 1987: Neue Erkenntnisse über die Kontamination von Fischen der südlichen Nordsee mit Cadmium, Blei und Quecksilber.- *Informationen für die Fischwirtschaft* **34**: 139-146.
- HARWOOD, J., M. OLSSON & P. REIJNDERS, 1988: Contaminants and marine mammals: A review.- In "Report of the ICES Advisory Committee on Marine Pollution, 1987", International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **150**, 36-51.
- HEINISCH, E., 1978: Biogeochemische Kreisläufe persistenter organischer Verbindungen (dargestellt am Hexachlorbenzol).- Berlin, Akademie Verlag.
- HERRMANN, R., W. THOMAS & D. HÜBNER, 1984: Verhalten organischer Umweltchemikalien (PCA, PCB und HCH) und eines fäkalen Sterols in der Husumer Aue und auf den angrenzenden Watten - Nordfriesland.- *Deutsche gewässerkundliche Mitteilungen* **28**: 101-107.
- HOLDEN, A.V. & K.MARSDEN, 1969: Single-stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis.- *J. Chromatog.* **44**: 481-492.
- HOLDEN, A.V., 1973: Effects of pesticides on fish. In: "Environmental Pollution by Pesticides", (ed. G.A. EDWARDS), London, New York, Plenum Press, 213-253.
- HOPKINS, C.L., S.R.B. SOLLY & A.R. RITCHIE, 1969: DDT in trout and its possible effect on reproductive potential.- *N. Z. J. mar. Freshwat. Res.* **3**: 220-229.
- HUSCHENBETH, E., 1973: Zur Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Fisch.- *Arch. FischWiss.* **24**: 105-116.

- HUSCHENBETH, E., 1977: Überwachung zur Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Fisch.- Arch. FischWiss. **28**: 173-186.
- HUSCHENBETH, E., 1985: Zur Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Wattenmeer bewohnenden Tierarten.- Arch. FischWiss. **35**: 197-204.
- HUSCHENBETH, E., 1986: Zur Kontamination von Fischen der Nord- und Ostsee sowie der Unterelbe mit Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen.- Arch. FischWiss. **36**: 269-286.
- ICES, 1974: Report of the Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its Effects on Living Resources and their Exploitation.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **39**: 191 pp.
- ICES, 1977a: A Baseline Study of the Level of Contaminating Substances in the Living Resources of the North Atlantic.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **69**: 82 pp.
- ICES, 1977b: The ICES Coordinated Monitoring Programme in the North Sea, 1974.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **58**: 19pp.
- ICES, 1977c: The ICES Coordinated Monitoring Programmes, 1975 and 1976.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **72**: 26pp.
- ICES, 1979: Report of the ICES Advisory Committee on Marine Pollution, 1978.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **84**,: 26 pp.
- ICES, 1980a: Extension to the Baseline Study of Contaminant Levels in Living Resources of the North Atlantic.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **95**: 57 pp.
- ICES, 1980b: The ICES Coordinated Monitoring Program, 1977.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **98**: 27pp.
- ICES, 1984: The ICES Coordinated Monitoring Programme for Contaminants in Fish and Shellfish, 1978 and 1979 and Six-Year Review of ICES Coordinated Monitoring Programmes.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **126**: 100 pp.

- ICES, 1987: Reports on the Results of the ICES Coordinated Monitoring Programme, 1980 and 1981.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **145**: 77 pp.
- ICES, 1988: Results of 1985 Baseline Study of Contaminants in Fish and Shellfish.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep. **151**: 366 pp.
- INK, 2., 1986: Quality Status of the North Sea.- International North Sea Conference, Draft Synthesis, STWG (QSR) (86) 21: 65 pp.
- INK, 2., 1987: Zweite Internationale Nordseeschutzkonferenz, London, 24./25. November 1987, Erklärung der Minister, 26 pp.
- IRION, G. & G. MÜLLER, 1987: Heavy metals in surficial sediments of the North Sea.- In "Heavy Metals in the Environment", Vol.II. (eds. S.E. LINDBERG & T.C. HUTCHINSON), Edinburgh, CEP Consultants Ltd., 38-41.
- ISNARD, P. & S. LAMBERT, 1988: Estimating bioconcentration factors from octanol-water partition coefficient and aqueous solubility.- Chemosphere **17**: 21-34.
- JARVINEN, A.W., M.J. HOFFMAN & T.W. THORSLUND, 1977: Long-term toxic effects of DDT food and water exposure on fathead minnows (*Pimephales promelas*).- J. Fish. Res. Board Can. **34**: 2089-2103.
- JENSEN, A., 1982: Harmful Substances in Fish and Shellfish. The Danish Monitoring Programme for 1979 and 1980 for the Area covered by the Helsinki Convention.- Rep. Mar. Pollut. Lab. **1**: 32pp.
- JENSEN, A.A. & K.F. JÖRGENSEN, 1983: Polychlorinated terphenyls (PCTs): Use, levels and biological effects.- Sci. Tot. Environ. **27**: 231-250.
- JENSEN, S., 1966: Report of a new chemical hazard.- New Scientist **32**: 612.
- JENSEN, S., A.G. JOHNELS, M. OLSSON et al., 1969: DDT and PCB in marine animals from Swedish waters.- Nature **224**: 247-250.
- JENSEN, S., A.G. JOHNELS, M. OLSSON et al., 1972: DDT and PCB in herring and cod from the Baltic, the Kattegat and the Skagerrak.- Ambio Special Report **1**: 71-85.
- JENSEN, S. & G. SUNDSTRÖM, 1974: Structures and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue.- Ambio **3**: 70-76.

- JENSEN, S. & B. JANSSON, 1976: Methyl sulfone metabolites of PCB and DDE.- *Ambio* 5, 257-260.
- JOHNSON, A., D. NORTON, & B. YAKE, 1988: Persistence of DDT in the Yakima river drainage, Washington.- *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17: 289-297.
- JOIRIS, C., 1985: Contamination by PCBs and organochlorine pesticides of Belgian birds of prey, their eggs and their food, 1969 - 1982.- in: "Pollutants and their Ecotoxicological Significance", (ed. H.W. NÜRNBERG), John Wiley & Sons Ltd., 403-414.
- KALLISCHNIGG, G. & H. KLEIN, 1983: Abschätzung der Aufnahme von PCB über Lebensmittel.- In: "Polychlorierte Biphenyle (PCB). Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes", (eds. H. LORENZ & G. NEUMEIER), München, MMV Medizin Verlag, 159-163.
- KAUTSKY, H., 1973: The distribution of the radio nuclide caesium 137 as an indicator for North Sea watermass transport.- *Dt hydrogr. Z.* 26: 241-246.
- KECK, S., 1986: Belastung ausgewählter Fische durch polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane.- Der Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Lebensmittelüberwachung in Nordrhein-Westfalen, Studie 5: 64 pp.
- KERKHOFF, M., P. OTTE & J. de BOER, 1982: Chlordane components in the North Sea, their origin and pathway.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., E 57: 7 pp.
- KERKHOFF, M., 1983: Hexachloro-1,3-butadiene.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, WGMPNA 1983/6.4/1: 6 pp.
- KERSTEN, M. & V. KLATT, 1988: Trace metal inventory and geochemistry of the North Sea shelf sediments.- *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg* 65: in press.
- KINTER, W.B., L.S. MERKENS, R.H. JANICKI et al., 1972: Studies on the mechanism of toxicity of DDT and polychlorinated biphenyls (PCBs): Disruption of osmoregulation in marine fish.- *Environ. Health Perspect.*, 1 DHEW Publ. No. (NIH) pp 72-218, pp 169-173.

- KNIRSCH, J., 1985: Einleitung.- in: "Pestizide, Ex- & Import", (Hrsg. Die Grünen im Bundestag/AK Umwelt), Köln, Kölner Volksblatt Verlags GmbH & Co Betriebs KG, 13-24.
- KNUST, R., 1986: Food selection of dab (Limanda limanda (L.)): Diet and seasonal changes.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., G 63.
- KNUST, R., 1987: Seasonal changes in feeding, condition and gonadosomatic index of dab (Limanda limanda (L.)). A comparison of two stations in the German Bight and on the Dogger Bank.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., G 54: 13 pp.
- KÖHLER, A., U. HARMS & B. LUCKAS, 1986: Accumulation of organochlorines and mercury in flounder - an approach to pollution assessments.- Helgoländer Meeresunters. 40: 431-440.
- KOEMAN, J.H., J. VEEN, E.B. BROUWER et al., 1968: Residues of chlorinated hydrocarbon insecticides in the North Sea environment.- Helgoländer wiss. Meeresunters. 17: 375-380.
- KOEMAN, J.H., M.C. TEN NOEVER DE BRAUW & R.H. DE VOS, 1969: Chlorinated biphenyls in fish, mussels and birds from the river Rhine and the Netherlands coastal area.- Nature 221: 1126-1128.
- KONASEWICH, D.E., P.M. CHAPMAN, E. GERENCHER et al., 1982: Effects, Pathways, Processes, and Transformation of Puget Sound Contaminants of Concern.- Boulder, Colorado, NOAA Technical Memorandum OMPA-20: 357 pp.
- KRÖNCKE, I., 1987: Lead and cadmium contents in selected macrofauna species from the Dogger Bank and the eastern North Sea.- Helgoländer Meeresunters. 41: 465-475.
- KRÜGER, K.-E. & R. KRUSE, 1986: Das Vorkommen von polychlorierten Biphenylen (PCBs) in Hauptkonsumfischarten und die ernährungsbedingte Aufnahme, differenziert nach sechs Einzelkongeneren.- FIMA Schriftenreihe 9: 28-36.
- KRUSE, R., K. BOEK & M. WOLF, 1983: Der Gehalt an Organochlor-Pestiziden und polychlorierten Biphenylen in Elbaalen.- Archiv für Lebensmittelhygiene 34: 81-108.
- KRUSE, R. & K.-E. KRÜGER, 1984: Untersuchungen von Nordseefischen auf Gehalte an toxischen Schwermetallen und chlorierten Kohlenwasserstoffen im Hinblick auf lebensmittelrechtliche Bestimmungen.- Archiv für Lebensmittelhygiene 35: 121-148.

- KRUSE, R. & K.-E. KRÜGER, 1986: Ergebnisse einer Monitoring-Studie zur Verbreitung von Umweltkontaminanten in Fischen niedersächsischer Gewässer.- Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. **40**: 88-92.
- KYPKE-HUTTER, K., J. VOGELSANG, R. MALISCH et al., 1986: Aufklärung einer Kontamination von Neckarfischen mit Hexachlorbenzol, Octachlorstyrol und Pentachlorbenzol: Entstehung bei einem industriellen Prozeß. I. Verlauf der Kontamination im Oberen Neckar.- Z. Lebensm. Unters. Forsch. **182**: 464-470.
- LARSSON, P., 1986: Zooplankton and fish accumulate chlorinated hydrocarbons from contaminated sediments.- Can. J. Fish. Aquat. Sci. **43**: 1463-1466.
- LEE, C.K.C., 1972: The biology and population dynamics of the common dab (Limanda limanda (L.)) in the North Sea.- University of East Anglia, Thesis, 105 pp.
- LIDMAN, U., L. FÖRLIN, D. MOLANDER et al., 1976: Induction of the drug metabolizing system in rainbow trout (*Salmo gairdnerii*) liver by polychlorinated biphenyls (PCBs).- Acta pharmacol. et toxicol. **39**: 262-272.
- LINDAN-WORKSHOP, 1982: Lindan - ja, HCH - nein.- Freiburg i. Br., K. Schillinger Verlag und Druckerei: 39 pp.
- LOHSE, J., 1988a: Distribution of organochlorine pollutants in North Sea sediments.- Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg **65**, in press.
- LOHSE, J., 1988b: Herkunft, Ausbreitung und Verteilung von schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen in Sedimenten der Nordsee.- Hamburg, Fachbereich 15, Dissertation: 160 pp.
- LOHSE, J., 1988c: Ocean incineration of toxic wastes: A footprint in the North Sea.- Mar. Poll. Bull., in press.
- LOMMEL, A., 1985: Ausgewählte persistente Organochlorverbindungen und Quecksilber im Blut von Elbanwohnern.- Universität Kiel, Dissertation: 313 pp.
- LORENZ, H. & P. CLAUS, 1983: 1. Begriffsbestimmung und Ursachen des Vorkommens von PCB (in Nahrungsketten und Lebensmitteln).- In: "Polychlorierte Biphenyle (PCB). Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes", (eds. H. LORENZ & G. NEUMEIER), München, MMV Medizin Verlag, 33-39.

- LORENZ, H. & G. NEUMEIER, 1983: Polychlorierte Biphenyle (PCB). Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes.- München, MMV Medizin Verlag: 201 pp.
- LOZAN, J.L., 1988: Verbreitung, Dichte und Struktur der Population der Klieschen (*Limanda limanda* L.) in der Nordsee mit Vergleichen zu den Populationen um Island und in der Ostsee anhand meristischer Merkmale.- Arch. Fischwiss. **38**: 165-189.
- LU, P.-Y. & R.L. METCALF, 1975: Environmental fate and biodegradability of benzene derivatives as studied in a model aquatic ecosystem.- Environ. Health Perspect. **10**: 269-284.
- LUCKAS, B., M. WETZEL & O. RECHLIN, 1980: Ergebnisse der Trenduntersuchungen von Ostseefischen auf ihren Gehalt an DDT und seinen Metaboliten.- Acta Hydrochim. Hydrobiol. **8**: 167-173.
- LUCKAS, B. & W. LORENZEN, 1981: Zum Vorkommen von chlororganischen Pestiziden und polychlorierten Biphenylen in Meerestieren der Küsten Schleswig-Holsteins.- Deutsche Lebensmittel-Rundschau **77**: 437-441.
- LUCKAS, B. & U. HARMS, 1987: Characteristic levels of chlorinated hydrocarbons and trace metals in fish from coastal waters of North and Baltic Sea.- Intern. J. Environ. Anal. Chem. **29**: 215-225.
- MACKAY, D., R. MASCARENHAS, W.Y. SHIU et al., 1980: Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls.- Chemosphere **9**: 257-264.
- MALINS, D.C., B.B. MCCAIN, J.T. LANDAHL et al., 1988: Neoplastic and other diseases in fish in relation to toxic chemicals: an overview.- Aquat. Toxicol. **11**: 43-67.
- MALISCH, R., 1981: Sedimente als Modelle für die Beurteilung der Umweltkontamination durch chlororganische Pestizide, polychlorierte Biphenyle und Phthalate unter besonderer Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs.- Universität Münster, Dissertation: 260 pp.
- MARCHAND, M. & J.C. CAPRAIS, 1985: Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the English Channel and the North Sea.- Mar. Pollut. Bull. **16**: 78-81.
- MATSUMURA, F., 1975: Toxicology of Insecticides.- New York, London, Plenum Press: 503 pp.
- MATSUO, M., 1980: A thermodynamic interpretation of bioaccumulation of Aroclor 1254 (PCB) in fish.- Chemosphere **9**: 671-675.

- MAUGH, T.H., 1978: Chemicals: How many are there?- Science **199**: 162.
- McINTYRE, A.D., 1987: Pollution in the North Sea from Oil Related Industry, an Overview.- London, W Rc Environment, International Conference on the Environmental Protection of the North Sea, Paper **26**: 22 pp.
- METCALF, R.L., 1977: Biological fate and transformation of pollutants in water. In: "Fate of Pollutants in the Air and Water Environments", Part 2, (ed. I.H. SUFFET), New York, Wiley, 195-221.
- MEYERS, T.R. & J.D. HENDRICKS, 1982: A summary of tissue lesions in aquatic animals induced by controlled exposures to environmental contaminants, chemotherapeutic agents and potential carcinogens.- Mar. Fish. Rev. **44**: 1-17.
- MINISTRY OF AGRICULTURE, FISHERIES AND FOOD, 1983: Polychlorinated biphenyl (PCB) residues in food and human tissues.- London, Her Majesty's Stationery Office, Food Surveillance Paper No. **13**: 27 pp.
- MÖLLER, F., 1979: Manual of Methods in Aquatic Environment Research; Part 3 - Statistical Test.- FAO Fish. Tech. Pap. **182**: 131pp.
- MÖLLER, H., 1979: Geographical distribution of fish diseases in the NE Atlantic; a bibliographic review.- Meeresforsch. **27**: 217-235.
- MÖLLER, H., 1981: Fish diseases in German and Danish coastal waters in summer 1980.- Meeresforsch. **29**: 1-16.
- MÖLLER, H. & K. ANDERS, 1983: Krankheiten und Parasiten der Meeresfische.- Kiel, Verlag Heino Möller: 258 pp.
- MÖLLER, H., 1985: A critical review on the role of pollution as a cause of fish diseases.- In "Fish and Shellfish Pathology" (ed. E.A. Ellis), London, Academic Press, 169-182.
- MOINET, A. & R.J. LAW, 1985: Contamination of the marine environment by polycyclic aromatic hydrocarbons.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, MCWG 1985/10.5: 21 pp.
- MORIARTY, F., A.A. BELL & H. HANSON, 1986: Does p,p'-DDE thin eggshells?- Environ. Pollut. Ser. A **40**: 257-286.
- MOSSER, J.L., T.-C. TENG, W.G. WALTHER et al., 1974: Interactions of PCBs, DDT and DDE in a marine diatom.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. **12**: 665-668.

- MÜLLER-NAVARRA, S. & E. MITTELSTAEDT, 1985: Schadstoffausbreitung und Schadstoffbelastung in der Nordsee, eine Modellstudie.- Hamburg, Deutsches Hydrographisches Institut: 50 pp.
- MULLIN, M.D., C.M. POCHINI, S. McCRINDLE et al., 1984: High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners.- Environ. Sci. Technol. **18**: 468-476.
- MURPHY, P.G., 1972: Sulfuric acid for the clean up of animal tissue for analysis of acid-stable chlorinated hydrocarbon residues.- J. AOAC **55(6)**: 1360-1362
- MURRAY, A.J. & J.E. PORTMANN, 1984: Metals and Organochlorine Pesticide and PCB Residues in Fish and Shellfish in England and Wales in 1976 and Trends since 1970.- Lowestoft, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Aquatic Environment Monitoring Report, Number **10**: 79pp.
- MURTY, A.C., 1986: Toxicity of Pesticides to Fish.- Vol. I, Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.
- MUSCHENHEIM, D.K., 1987: The dynamics of near-bed seston flux and suspension-feeding benthos.- J. Mar. Res. **45**: 473-496.
- NEELY, W.B., D.R. BRANSON & G.E. BLAU, 1974: Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish.- Environ. Sci. Technol. **8**: 1113-1115.
- NEFF, J.M. 1984: Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals.- Fresenius Z. Anal. Chem. **319**: 132-136.
- NEWLAND, L.W., G. CHESTERS & G.B. LEE, 1969: Degradation of gamma-BHC in simulated lake impoundments as affected by aeration.- J. WPCF **41(5,2)**: R174-R188.
- NIIMI, A. & B.G. OLIVER, 1983: Biological half-lives of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in whole fish and muscle of rainbow trout (*Salmo gairdneri*).- Can. J. Fish. Aquat. Sci. **40**: 1388-1394.
- OPPERHUIZEN, A. & S.M. SCHRAP, 1988: Uptake efficiencies of two polychlorobiphenyls in fish after dietary exposure to five different concentrations.- Chemosphere **17**: 253-262.
- ORGANIKUM, 1971: Organisch-chemisches Grundpraktikum.- 10. Auflage, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 790 pp.

- ORTEGA-SALAS, A.A., 1980: Seasonal changes in the common dab, *Limanda limanda* (L.), in the Isle of Man waters.- J. Fish Biol. **16**: 75-82.
- OSTERROHT, C. & V. SMETACEK, 1980: Vertical transport of chlorinated hydrocarbons by sedimentation of particulate matter in Kiel Bight.- Mar. Ecol. Prog. Ser. **2**: 27-34.
- PERTILÄ, M., V. TERVO & R. PARMANNE, 1982: Age dependence of the concentrations of harmful substances in Baltic herring (*Clupea harengus*).- Chemosphere **11**: 1019-1026.
- PETERS, N. & B. WATERMANN, 1979: Three types of skin papillomas of flatfishes and their causes.- Mar. Ecol. Progr. Ser. **1**: 269-276.
- PLATFORD, R.F., 1982: Pesticide partitioning in artificial surface films.- J. Great Lakes Res. **8**: 307-309.
- PORTMANN, J.E. & K.W. WILSON, 1971: The toxicity of 140 substances to the brown shrimp and other marine animals.- Shellfish Inform. Leaflet. **22**: 11.
- QUIRIJENS, J.K., V.C.G. VAN DER PAUW, M.C. TEN NOEVER DE BRAUW & R.H. DE VOS, 1979: Survey of the contamination of Dutch coastal waters by chlorinated hydrocarbons, including the occurrence of methylthiopentachlorobenzene and di(methylthio)tetrachlorobenzene.- Sci. total Environ. **13**: 225-233.
- RACHOR, E. & S.A. GERLACH, 1978: Changes of macrobenthos in a sublittoral sand area of the German Bight, 1967 to 1975.- Rapp. P.-v. Reun. Cons. Int. Explor. Mer. **172**: 418-431.
- RACHOR, E., 1983: Meeresverschmutzung und ihre Auswirkungen in der Nordsee.- Geographische Rundschau **35**: 292-299.
- REIJNDERS, P.J.H., 1980: Neth. J. Sea Res. **13**: 256-281.
- REIJNDERS, P.J.H., 1986: Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters.- Nature **324**: 456-457.
- RÖNNEFAHRT, B., 1987: Nachweis und Bestimmung des PCB-Ersatzproduktes Ugilec 141 in Wasserproben und Fischen aus der Lippe.- Deutsche Lebensmittel- Rundschau **83**: 214-218.
- ROESIJADI, G., S.R. PETROCELLI, J.W. ANDERSON et al., 1976: Toxicity of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1254) to adult, juvenile and larval stages of the shrimp *Palaemonetes pugio*.- Bull. Environ. Contam. Toxicol. **15**: 297-304.

- RUBINSTEIN, N.I., W.T. GILLIAM & N.R. GREGORY, 1984: Dietary accumulation of PCBs from a contaminated sediment source by a demersal fish (*Leiostomus xanthurus*).- *Aquatic Toxicol* **5**: 331-342.
- SACHS, L., 1974: *Angewandte Statistik*.- Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag: 545 pp.
- SANBORN, J.R., W.F. CHILDERS & L.G. HANSEN, 1977: Uptake and elimination of (^{14}C) hexachlorobenzene (HCB) by the green sunfish *Lepomis cyanellus* Raf., after feeding contaminated food.- *J. Agric. Food Chem.* **25**: 551-553.
- SCHAEFER, R.G., W. ERNST, H. GOERKE et al., 1976: Residues of chlorinated hydrocarbons in North Sea animals in relation to biological parameters.- *Ber. dt. wiss. Kommn. Meeresforsch.* **24**: 225-233.
- SCHIMMEL, S.C., D.J. HANSEN & J. FORESTER, 1974: Effects of Aroclor 1254 on laboratory-reared embryos and fry of sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*).- *Trans. Am. Fish. Soc.* **103**: 583-586.
- SCHIMMEL, S.C., J. M. PATRICK & J. FORESTER, 1977: Toxicity and bioconcentration of BHC and lindane in selected estuarine animals.- *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **6**: 355-363.
- SCHMIDT, D. & M. DICKE, 1987: Trace determination of mercury in the water column: Two surveys covering the entire North Sea.- In "Heavy Metals in the Environment", Vol.II. (eds. S.E. LINDBERG & T.C. HUTCHINSON), Edinburgh, CEP Consultants Ltd., 315-317.
- SCHNEIDER, R. & C. OSTERROHT, 1976/77: Residues of chlorinated hydrocarbons in cod livers from the Kiel Bight in relation to some biological parameters.- *Meeresforsch.* **25**: 105-114.
- SCHNEIDER, R., 1982: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in cod tissues from the western Baltic: Significance of equilibrium partitioning and lipid composition in the bioaccumulation of lipophilic pollutants in gill-breathing animals.- *Meeresforschung* **29**: 69-79.
- SCHREIBER, W., 1986: Levels of heavy metals and organohalogenic compounds in fishes.- Hamburg, Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Veröff. Inst. Biochem. u. Technol. **3**: 39 pp.
- SCHULTE, E. & L. ACKER, 1974: Identifizierung und Metabolisierbarkeit von polychlorierten Biphenylen.- *Naturwissenschaften* **61**: 79-80.

- SCHULTE, E. & R. MALISCH, 1983: Berechnung der wahren PCB-Gehalte in Umweltproben, 1. Ermittlung der Zusammensetzung zweier technischer PCB-Gemische.- *Fresenius Z. Anal. Chem.* **314**: 545-551.
- SCHULTE, E. & R. MALISCH, 1984: Calculation of the real PCB content in environmental samples II.- *Fresenius Z. Anal. Chem.* **319**: 54-59.
- SHERWOOD, M.J., 1983: Fin erosion, liver condition and trace contaminant exposure in fishes from three coastal regions.- In: "Ecological Stress and the New York Bight: Science and Management", (ed. G.F. MAYER), Columbia, South Carolina, Estuarine Research Federation, 359-377.
- SHORT, J.W., 1987: Measuring Tri-n-butyltin in salmon by atomic absorption: Analysis with and without gaschromatography.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **39**: 412-416.
- SOLDNER, K. & G. GOLLMER, 1982: Probleme mit PCB-gefüllten Transformatoren.- *Elektrizitätswirtschaft* **81**: 573-583.
- STADLER, D., 1977: Chlorinated hydrocarbons in the seawater of the German Bight and the Western Baltic in 1975.- *Dt. hydrogr. Z.* **30**: 189-215.
- STEINWANDTER, H. & L. ZIMMER, 1983: Research in environmental pollution. I. Determination of polychlorinated styrenes (PCSS) in Rhine fish.- *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**: 705-710.
- STORK, T., 1983: PCB levels correlated with the ulcus-syndromes in cod (*Gadus morhua*) in the North Sea.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, Counc. Meet., **E 50**: 8 pp.
- SÜMMERMANN, W., H. ROHLEDER & F. KORTE, 1978: Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Lebensmitteln.- *Z. Lebensmittelunters. Forsch.* **166**: 137-144.
- SUNDSTRÖM, G., O. HUTZINGER & S. SAFE, 1976: The metabolism of chlorobiphenyls - A review.- *Chemosphere* **5**: 267-298.
- SWAIN, W.R., 1983: An overview of the scientific basis for concern with polychlorinated biphenyls in the Great Lakes.- In: "PCBs: Human and Environmental hazards", Chapter 3, (eds. F.M.D'ITRI & M.A. KAMRIN), Boston, M.A., Butterworth Publishers, 11-48.
- SWAIN, W.R., 1988: Human health consequences of consumption of fish contaminated with organochlorine compounds.- *Aquat. Toxicol.* **11**: 357-377.

- SZYMCZYNSKI, G.A., S.M. WALISZEWSKI, M. TUSZEWSKI et al., 1986: Chlorinated pesticides levels in human adipose tissue in the district of Poznan.- J. Environ. Sci. Health **A21**: 5-14.
- TAKENAKA, S., K. FUKAMACHI, R. NAKAGAWA et al., 1988: Polychlorinated quaterphenyl congeners and polychlorinated biphenyl congeners in the blood and adipose tissue of "YUSHO" patients and normal subjects.- Chemosphere **17**: 319-330.
- TEN BERGE, W.F. & M. HILLEBRAND, 1974: Organochlorine compounds in several marine organisms from the North Sea and the Dutch wadden sea.- Neth. J. Sea Res. **8**: 361-368.
- UTHE, J.F. & L. REUTERGÅRDH, 1983: Toxaphene, a review.- Copenhagen, International Council for the Exploration of the Sea, WGMFNA 1983/6.4/2: 21 pp.
- UTHE, J.F., P.W. MCLEESE, G.R. SIROTA et al., 1984: Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by lobsters (*Homarus americanus*) held in a tidal pound.- Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci **1059**: 13 pp.
- VANDAMME, K. & M. BAETEMAN, 1982: Teneur des organismes marins des eaux cotières belges en PCB et en pesticides organo-chlorés.- Revue de l'Agriculture **35**: 1981-1988.
- VANDAMME, K. & D. MAERTENS, 1983: De gehalten aan organochloorverbindingen in mariene organismen van verschillende trofische niveaus.- Landbouwtijdschrift **36**: 1647-1652.
- VANDAMME, K., 1984: Het alkaan patroon in biota van verschillende trofische niveaus.- Landbouwtijdschrift **37**: 1235-1240.
- VAUK, G. & H. LOHSE, 1977: Biocid-Belastung von Seevögeln sowie einiger Landvögel und Säuger der Insel Helgoland.- Bremen, Veröff. aus dem Überseemuseum: 3-27.
- VDLUFA, 1980: Interne Laborkontrolle in der Rückstandsanalyse von Chlorkohlenwasserstoffen.- Darmstadt, Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, VDLUFA - Schriftenreihe: 146 pp.
- VEIEROV, D. & N. AHARONSON, 1978: Pesticide residues - Simplified fat extraction with sulfuric acid as cleanup procedure for residue determination of chlorinated hydrocarbons in butter.- J. Ass. Off. Anal. Chem. **61**: 253-260.
- VEITH, G.D., D.L. DEFOE & B.V. BERGSTEDT, 1979: Measuring and estimating the bioconcentration factors of chemicals in fish.- J. Fish. Res. Board Can. **36**: 1040-1048.

- VOGELSANG, J., K. KYPKE-HUTTER, R. MALISCH et al., 1986: The origin of a contamination of fish from the river Neckar with hexachlorobenzene, octachlorostyrene and pentachlorobenzene: Formation in an industrial process. II. The formation of contaminants in the degassing of an aluminium foundry with chlorine.- *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **182**: 471-474.
- VUORINEN, P.J., J. PAASVIRTA, T. PIILOLA et al., 1985: Organochlorine compounds in Baltic salmon and trout.- *Chemosphere* **14**: 1729-1740.
- WALDOCK, M.J., 1983: Determination of phthalate esters in samples from the marine environment using gas chromatography mass spectrometry.- *Chemistry in Ecology* **1**: 261-277.
- WEAST, R.C. (ed.), 1975: Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975-1976.- Cleveland, Ohio, CRC Press: 2351 pp.
- WEBER, K. & W. ERNST, 1983: Vorkommen und Fluktuationen von organischen Umweltchemikalien in deutschen Ästuarien.- *Vom Wasser* **61**: 111-123.
- WEICHART, G., 1975: Untersuchungen über die Fe-Konzentration im Wasser der Deutschen Bucht im Zusammenhang mit dem Einbringen von Abwässern aus der Titandioxid-Produktion.- *Dt. hydrogr. Z.* **28**: 49-61.
- WEIGELT, V., 1984: Kapillargaschromatographische Untersuchungen polychlorierter Biphenyle (PCB) in marinen Organismen.- TU Berlin, Dissertation D83, Nr. 173: 157 pp.
- WEIL, L., G. DURE & K.L. QUENTIN, 1974: Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen in Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen.- *Wasser- und Abwasser-Forschung* **7**: 169-175.
- WELLS, D.E., 1979: The isolation and identification of polychloro-2-(chloromethylsulphon-amide)diphenyl ether isomers and their metabolites from Eulan WA Neu and fish tissue by gas chromatography-mass spectrometry.- *Analytica chimica acta* **104**: 253-266.
- WESTERNHAGEN, H. von, H. ROSENTHAL, V. DETHLEFSEN et al., 1981: Bioaccumulating substances and reproductive success in Baltic flounder *Platichthys flesus*.- *Aquat. Toxicol.* **1**: 85-99.

- WESTERNHAGEN, H. von, K.-R. SPERLING & D. JANSSEN, 1987: Abschlußbericht zum Projekt MFU 05318 "Organohalogene in marinen Fischen als Faktor für deren Reproduktionsleistung im natürlichen Lebensraum".- Hamburg, Biologische Anstalt Helgoland: 61 pp.
- WESTÖÖ, G. & K. NORÉN, 1977: Polychlorinated 2-Aminodiphenyl ethers in fish.- *Ambio* 6: 232-234.
- WIESNER, M., H. WIRTH & B. HAAKE, 1988: Organic faecies in surface sediments of the North Sea.- *Chem. Geol.*: in press.
- WILKEN, R.-D. & H. WIRTH, 1986: The adsorption of hexachlorobenzene on naturally occurring adsorbents in water.- in: "Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, held at IARC, Lyon, France, 24-28 June 1985", (eds. C.R. MORRIS & J.R.P. CABRAL), Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, IARC Scientific Publications No 77, 75-81.
- WOLF, M., 1983: Gaschromatographischer Nachweis von Octachlorstyrol-Rückständen in Elbfischen.- *Lebensmittchem. Gerichtl. Chem.* 37: 73.
- ZAIDI, S.S.A. & B.D. BANERJEE, 1987: Enzymatic detoxication of DDT to DDD by rat liver: Effects of some inducers and inhibitors of cytochrome P-450 enzyme system.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 38: 449-455.
- ZINCK, M.E. & R.F. ADDISON, 1975: The effect of temperature on the rate of conversion of p,p-DDT to p,p-DDE in brook trout (*Salvelinus fontinalis*).- *Can. J. Biochem.* 53: 636-639.
- ZISCH, 1987: Zirkulation und Schadstoffumsatz in der Nordsee.- Universität Hamburg, BMFT-Projekt MFU 0545, 2. Zwischenbericht: 185 pp.

7. ANHÄNGE

7.1 Statistische Gleichungen

1. Arithmetisches Mittel (
- x_q
-):

$$x_q = \frac{\Sigma x}{n}$$

x = Meßwerte, n = Anzahl der Messungen.

2. Varianz (
- s^2
-), Standardabweichung (
- s
-):

$$s^2 = \frac{\Sigma (x - x_q)^2}{n - 1}$$

3. Standardfehler des arithmetischen Mittels (
- s_{xq}
-):

$$s_{xq} = \frac{\sqrt{s^2}}{\sqrt{n}}$$

4. Variationskoeffizient (
- V
-):

$$V = \frac{s}{x_q} \cdot 100 (\%)$$

5. Momentenkoeffizient der Schiefe (
- Γ_1
-):

$$\Gamma_1 = \frac{\Sigma (x - x_q)^3}{(n - 1) \cdot s^3}$$

6. Momentenkoeffizient der Wölbung (
- Γ_2
-):

$$\Gamma_2 = \frac{\Sigma (x - x_q)^4}{(n - 1) \cdot s^4} - 3$$

7. Test auf Nichtnormalität der Meßwerteverteilung nach DAVID und Mitarbeitern (SACHS, 1974, S. 253 f):

$$\frac{\text{Spannweite}}{\text{Standardabweichung}} = \frac{R}{s} = \text{Prüfgröße}$$

8. Test auf Ausreißer nach DIXON (MÖLLER, F., 1979, S. 63):

8.1 $H_1: x_{(1)}$ ist ein Ausreißer:

$$r_n = \frac{x_{(2)} - x_{(1)}}{x_{(n)} - x_{(1)}}$$

8.2 $H_1: x_{(n)}$ ist ein Ausreißer:

$$r_n = \frac{x_{(n)} - x_{(n-1)}}{x_{(n)} - x_{(1)}}$$

r_n = Prüfgröße, $x_{(1)}$ = kleinster und $x_{(n)}$ = größter Wert.

9. Regressionen:

Art	Angenommen	Linearisiert
Linear	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Exponentiell	$y = a \cdot e^{bx}$	$\ln y = a + bx$
Logarithmisch	$y = a + b \ln x$	$y = a + b \ln x$
Potenzfunktion	$y = a \cdot x^b$	$\ln y = a + b \ln x$

10. U-Test nach MANN & WHITNEY (SACHS, 1974, S. 230 ff):

$$U_1 = mn + \frac{m(m+1)}{2} - R_1$$

$$U_2 = mn + \frac{n(n+1)}{2} - R_2$$

U_1, U_2 = Prüfgrößen, m, n = Stichprobenumfänge,
 R_1, R_2 = Rangsummen der Stichproben.

11. H-Test nach KRUSKAL & WALLIS (SACHS, 1974, S. 238 ff):

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \cdot \sum_{i=1}^K \frac{R_i^2}{N_i} - 3(N+1) \quad \text{mit } N = \sum_{i=1}^K N_i$$

H = Testgröße, K = Anahl der Stichproben,
 N_i = Umfang der i -ten Probe, R_i = Rangsumme der i -ten Probe.

7.2 Tabellen mit Original- und statistischen Daten

Tabelle A-1a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in Klieschenlebern, Deutsche Bucht, Dezember 1984, 138. Reise FFS "Anton Dohrn", Station 12. Angaben in ug/kg Frischgewicht. Koordinaten s. Tabelle A-13.

Kliesche Nr.:	Länge (cm)	Fettgeh. (%)	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60	ECB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	DDT
1	22	35.40	42	146	119	37	1006	23	33	27	54	26	38	118
2	24	11.20	57	152	111	42	1016	11	14	20	46	35	4	85
3	24	15.45	27	83	79	22	613	10	16	25	35	28	3	66
4	25	21.53	17	65	57	13	450	7	8	9	22	8	1	31
5	22	31.06	30	87	76	17	600	17	34	40	35	23	11	69
6	22	21.66	131	304	234	75	2043	41	62	95	165	64	8	237
7	22	32.36	48	122	116	19	856	20	42	54	47	38	24	109
8	21	21.68	56	179	155	35	1230	18	32	44	67	34	8	109
9	20	31.42	58	148	148	30	1086	21	35	53	54	42	42	138
10	24	24.21	69	184	174	44	1340	27	34	53	90	53	14	157
11	25	9.88	26	70	63	17	500	7	10	17	25	14	1	40
12	23	21.81	33	99	88	17	680	11	20	29	35	26	8	69
13	25	14.41	58	207	199	66	1573	12	13	24	88	55	2	145
14	23	20.93	39	113	116	29	860	15	20	28	43	31	14	88
15	22	26.57	34	87	87	16	633	11	17	24	39	22	15	76
16	25	29.24	66	200	191	61	1506	19	29	37	75	72	21	168
17	23	21.24	35	99	93	24	720	10	20	26	33	17	4	54
18	25	23.92	37	108	93	16	723	14	29	39	39	41	12	92
19	23	22.25	36	112	113	19	813	12	24	33	40	36	13	89
20	24	38.89	48	126	109	29	880	21	41	45	46	51	34	131
21	21	23.51	58	178	175	35	1293	27	24	38	64	41	2	107
22	25	32.60	67	210	179	37	1420	27	43	46	68	49	16	133
23	24	24.51	119	338	298	68	2346	22	33	42	96	44	24	164
24	20	15.75	148	329	281	89	2330	24	24	65	40	40	13	93
Min	20	9.88	17	65	57	13	450	7	8	9	22	8	1	31
Max	25	38.89	148	338	298	89	2346	41	62	95	165	72	42	237
Median	23	22.88	48	136	116	30	943	18	27	38	46	37	13	100
Mittelw.	23.1	23.81	56	156	140	36	1105	18	27	38	56	37	14	107

Tabelle A-1b:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in Klieschenlebern, Deutsche Bucht, Dezember 1984, 138. Reise FFS "Anton Dohrn", Station 12. Angaben in ug/kg Fettgehalt. Koordinaten s. Tabelle A-13.

Kliesche Nr.:	Länge (cm)	Fettgeh. (%)	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT
1	22	35.40	119	412	336	105	2842	65	93	76	153	73	107	333
2	24	11.20	509	1357	991	375	9071	98	125	179	411	313	36	759
3	24	15.45	175	537	511	142	3968	65	104	162	227	181	19	427
4	25	21.53	79	302	265	60	2090	33	37	42	102	37	5	144
5	22	31.06	97	280	245	55	1932	55	109	129	113	74	35	222
6	22	21.66	605	1404	1080	346	9432	189	286	439	762	295	37	1094
7	22	32.36	148	377	358	59	2645	62	130	167	145	117	74	337
8	21	21.68	258	826	715	161	5673	83	148	203	309	157	37	503
9	20	31.42	185	471	471	95	3456	67	111	169	172	134	134	439
10	24	24.21	285	760	719	182	5535	112	140	219	372	219	58	648
11	25	9.88	263	709	638	172	5061	71	101	172	253	142	10	405
12	23	21.81	151	454	403	78	3118	50	92	133	160	119	37	316
13	25	14.41	402	1437	1381	458	10916	83	90	167	611	382	14	1006
14	23	20.93	186	540	554	139	4109	72	96	134	205	148	67	420
15	22	26.57	128	327	327	60	2382	41	64	90	147	83	56	286
16	25	29.24	226	684	653	209	5150	65	99	127	256	246	72	575
17	23	21.24	165	466	438	113	3390	47	94	122	155	80	19	254
18	25	23.92	155	452	389	67	3023	59	121	163	163	171	50	385
19	23	22.25	162	503	508	85	3654	54	108	148	180	162	58	400
20	24	38.89	123	324	280	75	2263	54	105	116	118	131	87	337
21	21	23.51	247	757	744	149	5500	115	102	162	272	174	9	455
22	25	32.60	206	644	549	113	4356	83	132	141	209	150	49	408
23	24	24.51	486	1379	1216	277	9572	90	135	171	392	180	98	669
24	20	15.75	940	2089	1784	565	14794	152	152	413	254	254	83	590
Min	20	9.88	79	280	245	55	1932	33	37	42	102	37	5	144
Max	25	38.89	940	2089	1784	565	14794	189	286	439	762	382	134	1094
Median	23	22.88	186	539	530	126	4039	66	107	162	207	154	50	414
Mittelw.	23.1	23.81	263	729	648	173	5164	78	116	169	256	168	52	476

Tabelle A-2a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in Klieschenlebern, Deutsche Bucht, Dezember 1984, 138. Reise FFS "Anton Dohrn", Station 16. Angaben in ug/kg Frischgewicht. Koordinaten s. Tabelle A-13.

Kliesche Nr.:	Länge (cm)	Fettgeh. (%)	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT
1	22	18.85	21	83	79	14	587	7	11	13	47	12	2	61
2	25	23.20	16	86	70	20	587	8	15	16	36	29	14	79
3	23	30.62	11	42	37	8	290	5	3	8	20	13	0	33
4	24	15.69	22	85	71	19	583	5	8	10	39	26	6	71
5	21	39.32	20	135	109	24	893	10	25	26	33	38	14	85
6	23	15.91	25	109	98	19	753	10	13	16	40	27	2	69
7	23	33.98	27	90	80	20	633	8	18	18	24	28	10	62
8	24	27.70	17	62	56	9	423	7	20	20	29	21	9	59
9	20	27.11	29	108	94	18	733	8	21	26	53	33	24	110
10	24	23.81	22	97	83	25	683	8	15	18	35	35	6	76
11	22	26.44	14	128	119	28	917	12	28	22	59	25	19	103
12	22	16.93	11	57	45	9	370	4	12	15	24	16	2	42
13	22	17.48	15	57	57	16	433	7	16	15	25	20	5	50
14	25	25.23	25	112	96	21	763	10	21	21	45	32	11	88
15	22	21.97	19	88	78	14	600	8	19	20	47	22	10	79
16	21	14.50	15	68	55	11	447	7	11	11	28	21	0	49
17	23	23.21	26	156	100	36	973	11	15	16	51	38	2	91
18	25	17.88	21	70	56	13	463	7	11	11	13	20	4	37
19	24	23.75	17	53	37	11	337	7	22	15	17	23	0	40
20	20	33.39	27	102	82	23	690	9	17	17	27	35	17	79
21	23	15.72	21	104	91	22	723	6	13	13	35	14	0	49
22	20	17.94	24	75	65	17	523	5	12	13	30	17	4	51
23	25	12.19	20	81	71	20	573	4	9	8	36	21	0	57
24	23	32.57	25	99	72	22	643	9	19	18	27	28	5	60
Min	20	12.19	11	42	37	8	290	4	3	8	13	12	0	33
Max	25	39.32	29	156	119	36	973	12	28	26	59	38	24	110
Median	23	23.21	21	87	78	19	594	7.5	15	16	34	24	5	62
Mittelw.	22.8	23.14	20	89	75	18	609	7.6	16	16	34	25	6.9	66

Tabelle A-2b:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in Klieschenlebern, Deutsche Bucht, Dezember 1984, 138. Reise FFS "Anton Dohrn", Station 16. Angaben in ug/kg Leberfett. Koordinaten s. Tabelle A-13.

Kliesche Nr.:	Länge (cm)	Fettgeh. (%)	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT
1	22	18.85	111	440	419	74	3114	37	58	69	249	64	11	324
2	25	23.20	69	371	302	86	2530	34	65	69	155	125	60	341
3	23	30.62	36	137	121	26	947	16	10	26	65	42	0	108
4	24	15.69	140	542	453	121	3716	32	51	64	249	166	38	453
5	21	39.32	51	343	277	61	2271	25	64	66	84	97	36	216
6	23	15.91	157	685	616	119	4733	63	83	101	251	170	13	434
7	23	33.98	79	265	235	59	1863	24	53	53	71	82	29	182
8	24	27.70	61	224	202	32	1527	25	72	72	105	76	32	213
9	20	27.11	107	398	347	66	2704	30	77	96	195	122	89	406
10	24	23.81	92	407	349	105	2869	34	63	76	147	147	25	319
11	22	26.44	53	484	450	106	3468	45	106	83	223	95	72	390
12	22	16.93	65	337	266	53	2185	24	71	89	142	95	12	248
13	22	17.48	86	326	326	92	2477	40	92	86	143	114	29	286
14	25	25.23	99	444	380	83	3024	40	83	83	178	127	44	349
15	22	21.97	86	401	355	64	2731	36	86	91	214	100	46	360
16	21	14.50	103	469	379	76	3083	48	76	76	193	145	0	338
17	23	23.21	112	672	431	155	4192	47	65	69	220	164	9	392
18	25	17.88	117	391	313	73	2589	39	62	62	73	112	22	207
19	24	23.75	72	223	156	46	1419	29	93	63	72	97	0	168
20	20	33.39	81	305	246	69	2066	27	51	51	81	105	51	237
21	23	15.72	134	662	579	140	4599	38	83	83	223	89	0	312
22	20	17.94	134	418	362	95	2915	28	67	72	167	95	22	284
23	25	12.19	164	664	582	164	4701	33	74	66	295	172	0	468
24	23	32.57	77	304	221	68	1974	28	58	55	83	86	15	184
Min	20	12.19	36	137	121	26	947	16	10	26	65	42	0	108
Max	25	39.32	164	685	616	164	4733	63	106	101	295	172	89	463
Median	23	23.21	89	400	348	75	2718	34	65	71	161	103	24	316
Mittelw.	22.8	23.14	95	413	349	85	2821	34	69	72	162	112	27	301

Tabelle A-3a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in Klieschenlebern, Deutsche Bucht, Dezember 1984, 138. Reise FFS "Anton Dohrn", Station 40. Angaben in ug/kg Frischgewicht. Koordinaten s. Tabelle A-13.

Kliesche Nr.:	Länge (cm)	Fettgeh. (%)	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60	HCB	α -HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT
1	21	15.61	34	93	74	24	637	6	10	9	32	24	9	65
2	20	26.43	29	92	65	24	603	6	15	12	21	13	6	40
3	20	29.24	37	107	77	23	690	7	14	12	28	18	5	51
4	22	29.28	20	75	59	23	523	8	19	15	34	25	9	68
5	21	10.35	31	92	66	20	593	4	7	7	14	5	0	19
6	21	20.57	21	88	62	19	563	5	12	11	22	12	4	38
7	23	18.95	30	119	87	33	797	7	11	8	53	40	9	102
8	20	23.67	17	83	67	19	563	8	19	17	56	25	5	86
9	22	21.46	6	41	25	14	267	6	15	10	26	14	6	46
10	20	10.09	6	79	49	22	500	6	10	12	31	14	2	47
11	24	27.34	12	66	43	20	430	6	14	12	38	23	17	78
12	22	32.01	18	106	75	32	710	10	23	17	65	39	31	135
13	24	13.14	17	59	41	12	373	5	8	11	29	23	2	54
14	24	20.49	14	61	38	17	387	12	16	11	46	27	6	79
15	20	14.07	8	48	29	13	300	7	10	9	5	19	9	33
16	22	24.81	6	36	29	8	243	3	9	6	20	12	5	37
17	20	22.69	4	26	17	10	177	4	10	8	15	7	5	27
18	20	21.72	4	44	28	13	283	5	12	9	21	10	3	34
19	20	13.42	6	63	55	14	440	8	14	11	35	30	23	88
20	27	23.34	22	96	40	24	533	5	7	7	47	27	11	85
21	20	22.19	3	50	33	16	330	5	11	9	25	6	5	36
22	19	25.71	8	72	51	20	577	7	16	14	40	41	23	104
23	19	21.61	17	124	94	21	797	9	19	16	63	34	70	167
24	20	29.59	5	63	36	22	403	9	19	16	23	11	4	38
25	19	13.52	14	55	23	12	300	6	13	10	34	6	0	40
Min	19	10.09	3	26	17	8	177	3	7	6	5	5	0	19
Max	27	32.01	37	124	94	33	797	12	23	17	65	41	70	167
Median	20	21.72	14	72	49	20	500	6	13	11	31	19	6	51
Mittelw.	21.2	21.25	16	74	51	19	481	6.6	13	11	33	20	11	64

Tabelle A-3b:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in
Klieschenlebern, Deutsche Bucht, Dezember 1984, 138. Reise FFS
"Anton Dohrn", Station 40. Angaben in ug/kg Fettgehalt.
Koordinaten s. Tabelle A-13.

Kliesche Nr.:	Länge (cm)	Fettgeh. (%)	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT
1	21	15.61	218	596	474	154	4081	38	64	58	205	154	58	416
2	20	26.43	110	348	246	91	2281	23	57	45	79	49	23	151
3	20	29.24	127	366	263	79	2360	24	48	41	96	62	17	174
4	12	29.28	68	256	202	79	1786	27	65	51	116	85	31	232
5	21	10.35	300	889	638	193	5729	39	68	68	135	48	0	184
6	21	20.57	102	42	301	92	2737	24	58	53	107	58	19	185
7	23	18.95	158	628	459	174	4206	37	58	42	280	211	48	538
8	20	23.67	72	351	283	80	2379	34	80	72	237	106	21	363
9	22	21.46	28	191	116	65	1244	28	70	47	121	65	28	214
10	20	10.09	59	783	486	218	4955	59	99	119	307	139	20	466
11	24	27.34	44	241	157	73	1573	22	51	44	139	84	62	285
12	22	32.01	56	331	234	100	2218	31	72	53	203	122	97	422
13	24	13.14	129	449	312	91	2839	38	61	84	221	175	15	411
14	24	20.49	68	298	185	83	1889	59	78	54	224	132	29	386
15	20	14.07	57	341	206	92	2132	50	71	64	36	135	64	235
16	22	24.81	24	145	117	32	979	12	36	24	81	48	20	149
17	20	22.69	18	115	75	44	780	18	44	35	66	31	22	119
18	20	21.72	18	203	129	60	1303	23	55	41	97	46	14	157
19	20	13.42	45	469	410	104	3279	60	104	82	261	224	171	656
20	27	23.34	94	411	171	103	2284	21	30	30	201	116	47	364
21	20	22.19	14	225	149	72	1487	23	50	41	113	27	23	162
22	19	25.71	31	280	198	78	2244	27	62	54	156	159	89	405
23	19	21.61	79	574	435	97	3688	42	88	74	292	157	324	773
24	20	29.59	17	213	122	74	1362	30	64	54	78	37	14	128
25	19	13.52	104	407	170	89	2219	44	96	74	251	44	0	296
Min	19	10.09	14	42	75	32	780	12	30	24	36	27	0	119
Max	27	32.01	300	889	638	218	5729	60	104	119	307	224	324	773
Median	20	21.72	68	348	206	89	2244	30	64	53	139	85	23	285
Mittelw.	21.2	21.25	82	366	262	97	2481	33	65	56	164	101	50	315

Tabelle A-4a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in
 Flunderlebern, innere Deutsche Bucht, Sommer 1986. Angaben in
 ug/kg Frischgewicht.

Flunder Nr.:	Länge (cm)	Gewicht (g)	Fettgeh. (%)	HCB	α -HCH	Lindan	PCB-A60
1	296	285	14.04	38	14	10	1627
2	298	350	10.52	9	9	5	687
3	260	187	8.22	10	8	5	1073
4	350	506	14.54	71	24	20	1693
5	311	376	2.02	15	4	6	770
6	321	412	15.57	52	26	25	1210
7	338	379	9.57	22	8	10	763
8	254	201	17.95	39	25	24	2687
9	311	276	3.52	3	1	2	437
10	313	321	1.26	3	3	7	90
11	323	350	1.49	25	6	6	797
12	275	254	11.55	1	1	2	207
13	260	228	5.85	338	12	10	1603
14	266	218	1.70	14	7	4	560
15	277	265	11.93	25	7	9	427
16	316	358	1.77	7	4	6	263
17	298	314	2.41	26	9	10	773
18	262	217	7.17	6	3	4	473
19	308	343	1.51	15	7	6	666
20	273	260	7.80	7	5	6	317
21	291	294	14.31	32	4	5	410
22	250	202	13.42	8	3	7	350
23	282	283	1.76	6	6	7	360
24	276	285	2.27	19	6	9	630
25	290	309	2.31	16	4	3	433
Min	250	187	1.26	1	1	2	90
Max	350	506	17.95	338	26	25	2687
Median	291	285	7.17	15	6	6	630
Mittelw.	292	299	7.38	32	8.2	8.3	773

Tabelle A-4b:

onzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in
 lunderlebern, innere Deutsche Bucht, Sommer 1986. Angaben in
 g/kg Leberfett.

Flunder Nr.:	Länge (cm)	Gewicht (g)	Fettgeh. (%)	HCB	α -HCH	Lindan	PCB-A60
1	296	285	14.04	271	100	71	11588
2	298	350	10.52	85	86	44	6530
3	260	187	8.22	122	92	55	13054
4	350	506	14.54	488	165	138	11644
5	311	376	2.02	743	183	277	38119
6	321	412	15.57	334	167	161	7771
7	338	379	9.57	230	78	104	7973
8	254	201	17.95	217	139	134	14969
9	311	276	3.52	80	37	45	12414
10	313	321	1.26	222	198	532	7143
11	323	350	1.49	1678	409	409	53490
12	275	254	11.55	5	10	13	1792
13	260	228	5.85	5778	205	166	27402
14	266	218	1.70	824	412	229	32941
15	277	265	11.93	210	55	74	3579
16	316	358	1.77	401	209	339	14859
17	298	314	2.41	1079	369	394	32075
18	262	217	7.17	77	43	61	6597
19	308	343	1.51	993	444	364	44106
20	273	260	7.80	88	68	78	4064
21	291	294	14.31	224	30	38	2865
22	250	202	13.42	63	20	52	2608
23	282	283	1.76	313	341	392	20455
24	276	285	2.27	837	260	414	27753
25	290	309	2.31	693	173	143	18745
Min	250	187	1.26	5	10	13	1792
Max	350	506	17.95	5778	444	532	53490
Median	291	285	7.17	271	165	138	12414
Mittelw.	292	299	7.39	642	172	189	16981

Tabelle A-5a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in
Schollenlebern, Deutsche Bucht, Sommer 1986. Angaben in ug/kg
Frischgewicht.

Scholle Nr.:	Länge (cm)	Gewicht (g)	Fettgeh. (%)	HCB	α -HCH	Lindan	PCB-A60
1	270	229	15.02	5	7	21	710
2	280	249	7.78	3	3	11	387
3	310	298	3.75	3	3	13	343
4	310	337	9.44	3	4	11	603
5	280	258	5.34	3	3	7	210
6	260	183	1.80	1	0	8	91
7	310	364	1.70	4	4	7	260
8	300	278	3.00	2	1	2	197
9	230	118	1.15	5	4	9	463
10	220	106	4.10	7	4	32	537
11	210	90	8.72	4	4	12	343
12	200	90	9.10	3	0	16	297
13	210	100	6.85	4	2	10	427
14	220	108	2.72	9	6	15	210
15	200	90	5.43	3	2	7	287
16	210	84	3.63	14	12	28	320
17	210	105	4.44	3	4	17	203
18	210	89	8.24	14	2	5	523
19	170	49	6.06	8	8	39	393
20	160	47	5.32	6	19	31	293
21	150	39	5.46	14	10	26	397
22	160	39	6.30	9	9	20	467
23	160	43	4.57	14	55	32	293
Min	150	39	1.15	1	0	2	91
Max	310	364	15.02	14	55	39	710
Median	210	105	5.34	4	4	13	343
Mittelw.	228	148	5.65	6.1	7.2	16	359

Tabelle A-5b:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in
Schollenlebern, Deutsche Bucht, Sommer 1986. Angaben in ug/kg
Leberfett.

Scholle Nr.:	Länge (cm)	Gewicht (g)	Fettgeh. (%)	HCB	α -HCH	Lindan	PCB-A60
1	270	229	15.02	35	49	140	4727
2	280	249	7.78	35	40	141	4974
3	310	298	3.75	72	67	347	9147
4	310	337	9.44	34	39	117	6388
5	280	258	5.34	49	56	133	3933
6	260	183	1.80	72	0	417	5056
7	310	364	1.70	253	224	435	15294
8	300	278	3.00	63	33	73	6567
9	230	118	1.15	461	374	774	40261
10	220	106	4.10	161	93	780	13098
11	210	90	8.72	49	40	138	3933
12	200	90	9.10	37	0	176	3264
13	210	100	6.85	58	35	146	6234
14	220	108	2.72	316	228	551	7721
15	200	90	5.43	46	33	134	5285
16	210	84	3.63	386	331	771	8815
17	210	105	4.44	61	81	383	4572
18	210	89	8.24	170	25	63	6347
19	170	49	6.06	139	127	644	6485
20	160	47	5.32	103	357	583	5508
21	150	39	5.46	256	183	476	7271
22	160	39	6.30	143	137	317	7413
23	160	43	4.57	306	1204	700	6411
Min	150	39	1.15	34	0	63	3264
Max	310	364	15.02	461	1204	780	40261
Median	210	105	5.34	72	67	347	6388
Mittelw.	228	148	5.65	144	163	367	8205

Tabelle A-6:

Einzelergebnisse der Analytik von Klieschenlebern der Station 12, Dezember 1984, zu fünf Pools zusammengefaßt. Oberer Block: Konzentrationen in µg/kg Frischgewicht; unterer Block: Konzentrationen in µg/kg Fettgewicht.

Pool	Fett	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
12.1	22.93	14	21	24	38	24	11	74	35	107	88	26	737
12.2	26.27	25	41	60	85	46	19	150	72	187	165	41	1311
12.3	18.72	11	16	24	46	30	8	84	38	115	111	29	849
12.4	27.11	15	29	36	47	43	17	107	44	129	120	30	928
12.5	24.09	25	31	48	67	44	14	124	98	264	233	57	1847
12.1	22.93	61	92	105	166	105	48	323	153	467	384	113	3214
12.2	26.27	95	156	228	324	175	72	571	274	712	628	156	4990
12.3	18.72	59	85	128	246	160	43	449	203	614	593	155	4535
12.4	27.11	55	107	133	173	159	63	395	162	476	443	111	3423
12.5	24.09	104	129	199	278	183	58	515	407	1096	967	237	7667

Tabelle A-7

Einzelergebnisse der Analytik von je fünf zu einem Pool zusammengefaßten Klieschenlebern der Station 45, Januar 1985. Oberer Block: Konzentrationen in µg/kg Frischgewicht; unterer Block: Konzentrationen in µg/kg Fettgewicht.

Pool	Fett	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
45.01	13.78	13	20	26	39	29	16	84	23	83	83	21	623
45.02	16.72	17	18	23	65	42	23	130	42	160	144	53	1190
45.03	17.30	12	16	19	40	20	20	80	24	83	71	22	587
45.04	20.89	14	19	24	45	26	15	86	24	105	93	31	763
45.05	20.85	16	19	24	44	23	16	83	25	107	94	34	783
45.01	13.78	94	145	189	283	210	116	610	167	602	602	152	4521
45.02	16.72	102	108	138	389	251	138	778	251	957	861	317	7117
45.03	17.30	69	92	110	231	116	116	462	139	480	410	127	3393
45.04	20.89	67	91	115	215	124	72	412	115	503	445	148	3652
45.05	20.85	77	91	115	211	110	77	398	120	513	451	163	3755

Tabelle A-8:

Einzelergebnisse der Analytik von je fünf zu einem Pool zusammengefaßten Klieschenlebern der Station 30, Mai 1985. Oberer Block: Konzentrationen in µg/kg Frischgewicht; unterer Block: Konzentrationen in µg/kg Fettgewicht.

Pool	Fett	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
30.01	9.58	8	7	13	44	24	13	81	26	96	82	17	650
30.02	6.93	4	3	5	19	12	0	31	10	43	36	9	293
30.03	5.66	5	12	11	25	15	6	46	11	55	44	7	353
30.04	11.97	8	6	10	41	24	7	72	23	81	72	13	553
30.05	5.75	2	2	6	10	8	21	39	7	29	19	18	220
30.01	9.58	84	73	136	459	251	136	846	271	1002	856	177	6785
30.02	6.93	58	43	72	274	173	0	447	144	620	519	130	4228
30.03	5.66	88	212	194	442	265	106	813	194	972	777	124	6237
30.04	11.97	67	50	84	343	201	58	602	192	677	602	109	4620
30.05	5.75	35	35	104	174	139	365	678	122	504	330	313	3826

Tabelle A-9:

Einzelergebnisse der Analytik von je fünf zu einem Pool zusammengefaßten Muskelproben von Klieschen der Station 30, Mai 1985. Oberer Block: Konzentrationen in µg/kg Frischgewicht; unterer Block: Konzentrationen in µg/kg Fettgewicht.

Pool	Fett	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
30.01	0.49	0.4	0.5	0.8	1.7	1.1	0.5	3.3	2.0	6.9	5.8	2.0	49
30.02	0.47	0.4	0.2	0.4	1.8	0.7	0.6	3.1	0.9	4.3	3.9	0.9	30
30.03	0.45	0.5	0.3	0.5	1.7	0.9	0.5	3.1	1.0	3.3	2.9	0.6	23
30.04	0.39	0.3	0.2	0.3	1.5	0.5	0.6	2.6	0.8	3.2	3.0	0.7	23
30.05	0.49	0.5	0.3	0.5	1.6	1.1	0.7	3.4	1.1	4.3	3.8	0.7	29
30.01	0.49	82	102	163	347	224	102	673	408	1408	1184	408	10000
30.02	0.47	85	43	85	383	149	128	660	191	915	830	191	6383
30.03	0.45	111	67	111	378	200	111	689	222	733	644	133	5111
30.04	0.39	77	51	77	385	128	154	667	205	821	769	179	5897
30.05	0.49	102	61	102	327	224	143	694	224	878	776	143	5918

Tabelle A-10:

Einzelergebnisse der Analytik von je fünf zu einem Pool zusammengefaßten Klieschenlebern der Station 42, Januar 1985. Oberer Block: Konzentrationen in µg/kg Frischgewicht; unterer Block: Konzentrationen in µg/kg Fettgewicht.

Pool	Fett	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
42.01	14.89	11	15	24	45	25	18	88	21	90	79	21	633
42.02	12.03	7	8	13	31	14	10	55	15	65	59	18	473
42.03	11.15	7	7	12	27	14	8	49	14	59	53	14	420
42.04	13.82	10	9	14	29	19	9	57	12	51	49	14	380
42.05	16.81	11	14	20	38	20	16	74	21	83	63	17	543
42.01	14.89	74	101	161	302	168	121	591	141	604	531	141	4251
42.02	12.03	58	67	108	258	116	83	457	125	540	490	150	3932
42.03	11.15	63	63	108	242	126	72	439	126	529	475	126	3767
42.04	13.82	72	65	101	210	137	65	412	87	369	355	101	2750
42.05	16.81	65	83	119	226	119	95	440	125	494	375	101	3230

Tabelle A-11:

Einzelergebnisse der Analytik von je fünf zu einem Pool zusammengefaßten Klieschenlebern der Station 29, Mai 1985. Oberer Block: Konzentrationen in µg/kg Frischgewicht; unterer Block: Konzentrationen in µg/kg Fettgewicht.

Pool	Fett	HCB	α-HCH	Lindan	DDE	DDD	DDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
29.01	4.32	2	1	3	6	5	1	12	5	13	11	3	90
29.02	7.51	4	3	5	14	8	3	25	11	27	27	6	200
29.03	5.95	3	2	3	14	10	4	28	10	31	28	6	217
29.04	8.54	4	3	4	12	7	6	25	3	21	19	4	147
29.05	9.21	2	2	4	12	7	6	25	8	22	20	4	153
29.01	4.32	46	23	69	139	116	23	278	116	301	255	69	2083
29.02	7.51	53	40	67	186	107	40	333	146	360	360	80	2663
29.03	5.95	50	34	50	235	168	67	471	168	521	471	101	3647
29.04	8.54	47	35	47	141	82	70	293	35	246	222	47	1721
29.05	9.21	22	22	43	130	76	65	271	87	239	217	43	1661

Tabelle A-12:

Korrelationen und statistischer Vergleich (U-Test) der Konzentrationen von HCB, α -HCH und Lindan in Flundern, Schollen und Klieschen. Korrelationskoeffizient (r) und Signifikanzniveau $P \leq x$.

Parameter	Flunder	Scholle	Kliesche (Station 12)	Kliesche (Station 16)
-----------	---------	---------	--------------------------	--------------------------

A:

HCB/ α -HCH (Korr.)	0.326/n.s.	0.551/0.01	0.703/0.001	0.858/0.001
" (U-Test)	0.005	n.s.	0.001	0.005
HCB/Lind. (Korr.)	0.256/n.s.	0.593/0.01	0.677/0.001	0.873/0.001
" (U-Test)	0.005	0.001	0.001	0.001
HCH/Lind. (Korr.)	0.936/0.001	0.557/0.01	0.879/0.001	0.862/0.001
" (U-Test)	n.s.	0.001	n.s.	0.05

B:

HCB/ α -HCH (Korr.)	0.346/n.s.	0.601/0.01	0.543/0.01	0.838/0.001
" (U-Test)	0.01	n.s.	0.001	0.001
HCB/Lind. (Korr.)	0.204/n.s.	0.757/0.001	0.591/0.01	0.910/0.001
" (U-Test)	0.05	0.001	0.001	0.001
HCH/Lind. (Korr.)	0.801/0.001	0.588/0.01	0.790/0.001	0.858/0.001
" (U-Test)	n.s.	0.001	n.s.	0.001

n.s.: nicht signifikant,

Bezug: A = Frischgewicht, B = Fettgewicht,

Originaldaten s. Tabellen A-1, A-2, A-4, A-5.

Tabelle A-13:

138. Reise des FFS *Anton Dohrn*, 12. - 21. Dezember 1984, Deutsche Bucht. Positionen der Fischerei-Stationen, Anzahl der Individuen, mittlere Längen und Längenbereiche der Klieschen (*Limanda limanda*) und mittlerer Fettgehalt der für die CKW-Analytik verwendeten Lebern.

Station	Fett (%)	Individ.	Mittlere Länge (cm)	Bereich (cm)	Position
1	30.34	25	23.4 ± 1.2	22-25	54°01'N 06°53'E
2	19.40	25	23.0 ± 1.5	21-25	54°01'N 07°13'E
3	22.03	20	19.4 ± 2.5	15-26	54°00'N 07°34'E
4	12.73	25	22.9 ± 1.1	21-25	54°08'N 07°49'E
5	22.87	24	23.3 ± 1.3	21-25	54°11'N 07°42'E
6	23.92	25	23.1 ± 1.4	21-25	54°12'N 07°28'E
7	20.99	25	22.5 ± 1.4	20-25	54°10'N 07°12'E
8	22.47	16	22.6 ± 2.1	20-27	54°11'N 06°56'E
9	25.16	25	22.0 ± 1.7	19-25	54°18'N 06°33'E
10	26.55	25	22.0 ± 1.7	19-25	54°20'N 07°00'E
11	25.92	25	22.8 ± 1.5	20-25	54°19'N 07°19'E
12	23.81	24	23.2 ± 1.6	20-25	54°19'N 07°32'E
13	16.37	25	23.0 ± 1.5	21-26	54°19'N 07°48'E
14	24.58	25	20.8 ± 0.9	20-24	54°20'N 08°03'E
15	21.78	25	22.2 ± 1.6	20-25	54°25'N 08°03'E
16	23.14	24	22.7 ± 1.6	20-25	54°29'N 07°44'E
17	15.98	25	22.3 ± 1.6	20-25	54°28'N 07°24'E
18	22.72	20	22.6 ± 2.3	18-26	54°31'N 07°09'E
21	20.95	25	23.2 ± 1.0	22-25	54°37'N 07°28'E
22	14.94	25	22.6 ± 1.3	20-25	54°37'N 07°46'E
23	13.89	25	22.0 ± 1.5	20-25	54°33'N 08°05'E
24	19.14	25	22.6 ± 1.6	20-25	54°46'N 08°02'E
25	21.75	25	21.1 ± 1.7	19-25	54°46'N 07°47'E
26	26.08	25	23.6 ± 1.2	21-25	54°46'N 07°31'E
27	30.42	25	23.5 ± 1.1	22-25	54°45'N 07°16'E
28	22.26	25	23.2 ± 1.3	20-25	54°47'N 07°00'E
29	21.41	25	23.0 ± 1.1	21-25	55°00'N 07°00'E
30	20.46	25	23.1 ± 1.4	20-25	55°00'N 07°16'E
31	18.98	25	23.5 ± 1.2	22-27	55°04'N 07°32'E
33	16.58	25	22.0 ± 1.2	20-25	55°04'N 08°03'E
34	16.40	25	22.9 ± 1.2	21-25	55°22'N 07°31'E
35	16.81	25	21.9 ± 1.4	20-25	55°23'N 06°58'E
36	23.30	12	20.9 ± 2.3	18-26	55°22'N 06°42'E
39	27.12	25	21.3 ± 1.3	19-24	55°00'N 06°08'E
40	21.25	25	21.2 ± 2.0	19-27	55°00'N 06°28'E
42	30.60	25	22.2 ± 1.4	20-25	54°37'N 06°28'E

Tabelle A-14:

139. Reise des FFS Anton Dohrn, 3. -12. Januar 1985, südliche und zentrale Nordsee. Positionen der Fischerei-Stationen, Anzahl der Individuen, mittlere Längen und Längenbereiche der Klieschen (*Limanda limanda*) und mittlerer Fettgehalt der für die CKW-Analytik verwendeten Lebern.

Station	Fett (%)	Individ.	Mittlere Länge (cm)	Bereich (cm)	Position
1	18.09	25	22.5 ± 1.4	20-25	54°02'N 08°00'E
2	15.87	25	23.4 ± 1.2	21-25	55°00'N 07°28'E
3	20.75	25	22.7 ± 1.2	21-25	54°60'N 07°03'E
4	19.62	15	22.1 ± 1.3	20-24	54°60'N 06°44'E
5	18.52	25	21.9 ± 1.4	20-25	55°04'N 06°11'E
6	14.02	25	22.2 ± 1.5	20-25	55°00'N 05°53'E
8	16.28	25	21.7 ± 1.4	20-25	55°57'N 06°21'E
9	13.77	25	22.0 ± 1.4	20-25	55°57'N 05°56'E
10	15.71	25	22.0 ± 1.3	20-25	55°57'N 05°32'E
11	13.45	15	21.7 ± 1.9	20-26	56°00'N 05°14'E
12	8.68	25	21.7 ± 1.6	20-25	55°59'N 04°51'E
13	13.70	25	22.1 ± 1.7	20-25	55°14'N 03°43'E
14	13.13	25	22.4 ± 1.9	20-25	55°09'N 03°22'E
15	11.10	20	22.0 ± 2.0	20-25	54°58'N 03°07'E
16	10.32	25	22.2 ± 1.7	20-25	54°50'N 02°45'E
17	10.17	17	21.9 ± 1.6	20-25	54°45'N 02°13'E
18	17.48	25	22.9 ± 1.4	20-25	55°56'N 00°51'W
19	26.00	25	22.8 ± 1.6	20-25	55°55'N 01°16'W
20	23.59	25	22.7 ± 1.7	20-25	55°53'N 01°34'W
21	17.38	25	22.8 ± 1.7	20-25	55°44'N 01°13'W
24	14.93	25	19.4 ± 2.0	17-24	54°53'N 00°06'E
25	20.80	25	20.1 ± 1.3	19-23	54°46'N 00°18'E
26	22.08	15	20.4 ± 2.1	18-25	54°40'N 00°01'E
27	20.50	25	20.3 ± 1.5	18-24	54°32'N 00°21'E
28	21.22	25	21.1 ± 1.5	17-26	54°24'N 00°05'E
30	20.60	25	22.6 ± 1.3	20-25	54°00'N 00°30'E
31	20.70	25	21.6 ± 1.6	19-25	54°00'N 00°51'E
32	16.31	25	19.3 ± 2.1	17-24	54°00'N 01°11'E
33	15.42	20	19.2 ± 2.1	17-24	54°00'N 01°32'E
34	14.60	25	22.2 ± 1.6	20-25	53°60'N 01°51'E
35	18.04	25	21.9 ± 1.6	19-25	53°59'N 02°10'E
36	13.19	15	20.8 ± 2.2	17-25	54°00'N 05°35'E
37	20.30	25	22.7 ± 1.6	20-25	54°01'N 06°01'E
38	18.18	25	22.0 ± 1.5	20-25	54°01'N 06°19'E
39	19.28	25	21.6 ± 1.8	19-24	54°08'N 06°42'E
40	15.41	25	21.8 ± 1.5	20-25	54°02'N 07°01'E
41	12.06	22	20.9 ± 1.8	18-24	54°02'N 07°28'E
42	13.54	25	23.2 ± 1.4	21-25	54°37'N 07°12'E
43	12.47	12	21.4 ± 2.6	18-25	54°31'N 07°24'E
44	16.98	25	22.8 ± 1.8	20-25	54°20'N 07°28'E
45	17.91	25	22.8 ± 1.6	20-25	54°19'N 07°39'E

Tabelle A-15:

141. Reise des FFS Anton Dohrn, 13. - 22. Mai 1985, südliche und zentrale Nordsee. Positionen der Fischerei-Stationen, Anzahl der Individuen, mittlere Längen und Längenbereiche der Klieschen (*Limanda limanda*) und mittlerer Fettgehalt der für die CKW-Analytik verwendeten Lebern.

Station	Fett (%)	Individ.	Mittlere Länge (cm)	Bereich (cm)	Position
5	2.55	27	21.3 ± 1.7	18-25	56° 0.0'N 6°20.0'E
6	1.63	25	21.9 ± 1.4	20-25	55°58.0'N 6° 6.0'E
7	1.66	25	22.4 ± 1.1	20-25	55°49.5'N 5°39.0'E
9	4.08	25	21.5 ± 1.3	20-25	55°37.0'N 5° 9.0'E
11	2.92	25	22.3 ± 1.6	20-25	55°23.0'N 4°23.0'E
13	8.58	25	22.1 ± 1.5	20-25	55°10.0'N 3°29.0'E
14	5.70	24	22.0 ± 1.5	20-25	54°59.0'N 2°47.0'E
16	3.44	25	22.2 ± 1.4	19-25	54°39.0'N 1°55.0'E
17	1.37	25	21.2 ± 1.4	20-24	54°21.0'N 1°26.0'E
18	1.82	25	22.8 ± 1.9	20-26	54° 1.0'N 0°56.0'E
19	3.91	25	22.7 ± 1.5	20-25	53°49.0'N 1° 8.0'E
21	1.99	25	22.7 ± 1.7	20-27	54° 0.0'N 2°47.0'E
26	2.43	25	22.5 ± 1.9	20-26	54° 0.0'N 5°15.0'E
28	4.44	25	21.6 ± 1.5	19-26	54° 0.0'N 6°10.0'E
29	7.11	25	21.7 ± 1.6	20-25	54°10.0'N 7° 7.0'E
30	7.98	25	22.1 ± 1.6	20-26	54°19.0'N 7°36.0'E
33	2.55	25	21.8 ± 1.4	20-26	55°21.0'N 7°38.0'E
35	2.88	25	22.0 ± 1.7	20-26	54°57.0'N 7°40.0'E

Tabelle A-16:

146. Reise des FFS Anton Dohrn, 3. - 18. Januar 1986, südliche und zentrale Nordsee. Positionen der Fischerei-Stationen, Anzahl der Individuen, mittlere Längen und Längenbereiche der Klieschen (*Limanda limanda*) und mittlerer Fettgehalt der für die CKW-Analytik verwendeten Lebern.

Station	Fett (%)	Individ.	Mittlere Länge (cm)	Bereich (cm)	Position
1	14.17	25	21.4 ± 1.7	19-26	54° 5.0'N 8° 8.5'E
7	15.26	25	22.2 ± 1.4	20-25	54°30.5'N 7°23.5'E
10	23.19	25	22.6 ± 1.8	20-25	55° 0.0'N 7° 4.0'E
13	20.65	25	21.5 ± 1.3	19-24	55° 1.0'N 5°57.0'E
20	17.78	25	21.4 ± 1.6	19-26	54°25.0'N 1°34.5'E
21	16.14	23	21.6 ± 1.5	20-25	54°35.0'N 1°45.0'E
26	24.96	25	22.7 ± 1.5	20-25	55°12.0'N 3°39.0'E
27	24.18	25	21.7 ± 1.5	19-24	55°17.0'N 3°56.0'E
28	21.04	25	22.6 ± 1.7	20-26	55°22.0'N 4°15.0'E
31	26.28	24	21.8 ± 1.6	20-26	55°36.0'N 5° 5.5'E
48	15.34	25	21.4 ± 1.6	20-26	54°41.0'N 0°12.0'E
49	15.33	25	22.6 ± 1.8	20-26	53°59.0'N 0°51.0'E
64	15.77	25	22.1 ± 1.8	20-25	54° 0.0'N 5°39.0'E
66	16.90	24	21.5 ± 1.4	20-24	54° 6.0'N 7° 4.0'E

Tabelle A-17a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in der Leber der Kliesche (*Limanda limanda*), Deutsche Bucht, Dezember 1984. Die Anzahl der Individuen, die pro Station verwendet wurden (Pool-Proben), enthält Tabelle A-13. Konzentrationsangaben in µg/kg Leberfrischgewicht.

Station	Fett (%)	HCB	α-HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
1	30.34	6	13	30	39	21	18	78	39	119	114	21	847
2	19.40	18	28	41	55	37	23	115	36	112	115	26	842
3	22.03	6	18	43	41	20	16	77	26	124	125	34	943
4	12.73	6	27	40	43	38	23	104	33	138	131	48	1057
5	22.87	13	24	27	86	30	21	137	51	201	200	70	1570
6	23.92	6	18	28	48	23	18	89	33	145	124	34	1010
7	20.99	10	18	27	36	29	4	69	22	77	66	22	550
8	22.47	8	15	25	51	15	19	85	23	93	83	25	670
9	25.16	9	13	19	59	20	9	88	29	105	98	23	760
10	26.55	10	25	39	86	33	29	148	38	165	158	31	1180
11	25.92	2	14	24	49	18	13	80	24	105	101	23	763
12	23.81	18	27	38	56	37	14	107	56	156	140	36	1107
13	16.37	2	6	14	56	20	11	87	35	125	111	25	870
14	24.58	14	20	28	41	21	14	76	23	80	78	18	587
15	21.78	13	11	18	55	20	9	84	35	128	116	29	910
16	23.14	8	16	16	34	25	7	66	20	89	75	18	607
17	15.98	15	31	37	54	37	12	103	31	109	98	21	760
18	22.72	10	16	31	60	23	20	103	31	123	115	28	887
21	20.95	10	20	33	55	28	10	93	25	95	89	19	677
22	14.94	6	18	27	26	20	10	56	13	46	41	10	323
23	13.89	6	15	25	33	18	1	52	16	65	60	14	463
24	19.14	9	20	30	51	18	1	70	24	98	89	23	700
25	21.75	11	20	31	58	20	4	82	24	86	83	18	623
26	26.08	11	24	30	69	29	6	104	30	116	109	24	830
27	30.42	8	18	27	49	21	3	73	21	80	73	13	553
28	22.26	6	9	14	44	8	3	55	16	68	63	13	480
29	21.41	8	18	27	35	18	10	63	18	75	65	11	503
30	20.46	6	21	30	49	23	15	87	26	113	105	19	790
31	18.98	5	10	14	41	15	8	64	25	98	98	19	717
33	16.58	6	11	14	33	15	10	58	21	94	83	19	653
34	16.40	8	13	21	30	16	6	52	18	66	65	11	473
35	16.81	6	8	11	39	15	8	62	18	80	65	14	530
36	23.30	5	10	15	44	19	15	78	20	99	70	18	607
39	27.12	9	18	23	80	21	12	113	16	133	82	40	850
40	21.25	7	13	11	33	20	11	64	16	74	51	19	480
42	30.60	8	10	18	39	21	13	73	21	49	69	18	453

Tabelle A-17b:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in der Leber der Kliesche (*Limanda limanda*), Deutsche Bucht, Dezember 1984. Die Anzahl der Individuen, die pro Station verwendet wurden (Pool-Proben), enthält Tabelle A-13. Konzentrationsangaben in µg/kg Leberfett.

Station	Fett (%)	HCB	α-HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	ΣDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
1	30.34	20	43	99	129	69	59	257	129	392	376	69	2792
2	19.40	93	144	211	284	191	119	594	186	577	593	134	4340
3	22.03	27	82	195	186	91	73	350	118	563	567	154	4281
4	12.73	47	212	314	338	299	181	818	259	1084	1029	377	8303
5	22.87	57	105	118	376	131	92	599	223	879	875	306	6865
6	23.92	25	75	117	201	96	75	372	138	606	518	142	4222
7	20.99	48	86	129	172	138	19	329	105	367	314	105	2620
8	22.47	36	67	111	227	67	85	378	102	414	369	111	2982
9	25.16	36	52	76	234	79	36	349	115	417	390	91	3021
10	26.55	38	94	147	324	124	109	557	143	621	595	117	4444
11	25.92	8	54	93	189	69	50	308	93	405	390	89	2944
12	23.81	76	113	160	235	155	59	449	235	655	588	151	4641
13	16.37	12	37	86	342	122	67	531	214	764	678	153	5315
14	24.58	57	81	114	167	85	57	309	94	325	317	73	2388
15	21.78	60	51	83	253	92	41	386	161	588	533	133	4178
16	23.14	35	69	69	147	108	30	285	86	385	324	78	2623
17	15.98	94	194	232	338	232	75	645	194	682	613	131	4756
18	22.72	44	70	136	264	101	88	453	136	541	506	123	3904
21	20.95	48	95	158	263	134	48	445	119	453	425	91	3232
22	14.94	40	120	181	174	134	67	375	87	308	274	67	2162
23	13.89	43	108	180	238	130	7	375	115	468	432	101	3333
24	19.14	47	104	157	266	94	5	365	125	512	465	120	3657
25	21.75	51	92	143	267	92	18	377	110	395	382	83	2864
26	26.08	42	92	115	265	111	23	399	115	445	418	92	3183
27	30.42	26	59	89	161	69	10	240	69	263	240	43	1818
28	22.26	27	40	63	198	36	13	247	72	305	283	58	2156
29	21.41	37	84	126	163	84	47	294	84	350	304	51	2349
30	20.46	29	103	147	239	112	73	424	127	552	513	93	3861
31	18.98	26	53	74	216	79	42	337	132	516	516	100	3778
33	16.58	36	66	84	199	90	60	349	127	567	501	115	3938
34	16.40	49	79	128	183	98	37	318	110	402	396	67	2884
35	16.81	36	48	65	232	89	48	369	107	476	387	83	3153
36	23.30	21	43	64	189	82	64	335	86	425	300	77	2605
39	27.12	33	66	85	295	77	44	417	59	490	302	147	3134
40	21.25	33	61	52	155	94	52	301	75	348	240	89	2259
42	30.60	26	33	59	127	69	42	238	69	160	225	59	1480

Tabelle A-18a:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in der Leber der Kliesche (*Limanda limanda*), südliche und zentrale Nordsee, Januar 1985. Die Anzahl der Individuen, die pro Station verwendet wurden (Pool-Proben), enthält Tabelle A-14. Konzentrationsangaben in µg/kg Leberfrischgewicht.

Station	Fett (%)	HCB	α-HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
1	18.09	15	21	34	43	32	13	88	41	139	120	52	1037
2	15.87	14	16	27	45	24	23	92	27	93	89	25	690
3	20.75	9	16	25	44	18	19	81	24	84	73	17	580
4	19.62	15	23	36	65	31	43	139	36	127	116	41	947
5	18.52	13	21	24	41	17	20	78	16	79	56	25	535
6	14.02	7	14	14	37	11	21	69	19	68	54	25	490
8	16.28	16	22	25	38	12	12	62	14	70	50	22	473
9	13.77	13	22	20	40	13	19	72	10	63	45	21	430
10	15.71	15	27	20	81	40	59	180	18	106	81	40	757
11	13.45	14	26	17	80	29	38	147	17	100	70	32	673
12	8.68	10	11	9	58	44	55	157	21	56	45	17	393
13	13.70	18	32	16	42	16	36	94	15	47	37	16	333
14	13.13	18	40	16	57	19	31	107	15	59	48	19	420
15	11.10	14	23	11	35	14	26	75	10	31	25	9	217
16	10.32	15	18	12	46	16	27	89	13	33	29	8	233
17	10.17	14	14	9	41	13	22	76	11	36	27	11	250
18	17.48	22	19	10	31	21	52	104	19	41	31	20	307
19	26.00	37	25	14	63	22	44	129	22	48	37	16	337
20	23.59	64	26	9	111	80	148	339	60	93	70	26	631
21	17.38	31	30	18	63	18	41	122	16	51	37	14	440
24	14.93	17	15	10	60	20	45	125	21	58	42	21	403
25	20.80	28	32	16	78	24	43	145	26	82	65	34	603
26	22.08	28	26	14	41	16	37	94	21	56	39	21	387
27	20.50	14	22	12	35	11	27	73	15	37	30	15	273
28	21.22	19	20	11	32	14	21	67	28	44	37	19	335
30	20.60	13	21	16	58	19	38	115	25	58	46	21	417
31	20.70	15	25	13	81	22	34	137	32	81	58	29	560
32	16.31	9	15	10	34	10	17	63	17	38	35	12	283
33	15.42	10	16	10	45	9	20	64	18	55	46	18	397
34	14.60	11	19	9	34	15	25	74	21	53	41	20	380
35	18.04	10	21	10	58	18	24	100	23	76	54	27	523
36	13.19	12	12	23	29	16	14	59	23	66	61	16	477
37	20.30	11	18	30	38	22	31	91	32	96	80	19	650
38	18.18	13	19	31	43	27	44	114	30	91	81	19	630
39	19.28	16	21	31	37	25	40	102	28	87	72	20	597
40	15.41	12	14	25	40	21	30	91	30	88	80	21	630
41	12.06	8	11	21	25	25	19	69	27	91	64	24	597
42	13.54	9	11	17	34	18	12	64	17	70	61	17	493
43	12.47	9	9	18	34	19	17	70	22	82	64	19	550
44	16.98	10	14	22	32	23	15	70	25	82	66	22	567
45	17.91	14	18	23	47	28	18	93	28	108	97	32	790

Tabelle A-18b:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in der Leber der Kliesche (*Limanda limanda*), südliche und zentrale Nordsee, Januar 1985. Die Anzahl der Individuen, die pro Station verwendet wurden (Pool-Proben), enthält Tabelle A-14. Konzentrationsangaben in µg/kg Leberfett.

Station	Fett (%)	HCB	α -HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	DDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
1	18.09	83	116	188	238	177	72	486	227	768	663	287	5732
2	15.87	88	101	170	284	151	145	580	170	586	561	158	4348
3	20.75	43	77	120	212	87	92	390	116	405	352	82	2795
4	19.62	76	117	183	331	158	219	708	183	647	591	209	4827
5	18.52	70	113	130	221	92	108	421	86	427	302	135	2878
6	14.02	50	100	100	264	78	150	492	136	485	385	178	3495
8	16.28	98	135	154	233	74	74	381	86	430	307	135	2905
9	13.77	94	160	145	290	94	138	523	73	458	327	153	3123
10	15.71	95	172	127	516	255	376	1146	115	675	516	255	4819
11	13.45	104	193	126	595	216	283	1093	126	743	520	238	5004
12	8.68	115	127	104	668	507	634	1809	242	645	518	196	4528
13	13.70	131	234	117	307	117	263	686	109	343	270	117	2431
14	13.13	137	305	122	434	145	236	815	114	449	366	145	3199
15	11.10	126	207	99	315	126	234	676	90	279	225	81	1955
16	10.32	145	174	116	446	155	262	862	126	320	281	78	2258
17	10.17	138	138	88	403	128	216	747	108	354	265	108	2458
18	17.48	126	109	57	177	120	297	595	109	235	177	114	1756
19	26.00	142	96	54	242	85	169	496	85	185	142	62	1296
20	23.59	271	110	38	471	339	627	1437	254	394	297	110	2675
21	17.38	178	173	104	362	104	236	702	92	293	213	81	2532
24	14.93	114	100	67	402	134	301	837	141	388	281	141	2699
25	20.80	135	154	77	375	115	207	697	125	394	312	163	2899
26	22.08	127	118	63	186	72	168	426	95	254	177	95	1753
27	20.50	68	107	59	171	54	132	356	73	180	146	73	1332
28	21.22	90	94	52	151	66	99	316	132	207	174	90	1569
30	20.60	63	102	78	282	92	184	558	121	282	223	102	2024
31	20.70	72	121	63	391	106	164	662	155	391	280	140	2705
32	16.31	55	92	61	208	61	104	386	104	233	215	74	1735
33	15.42	65	104	65	292	58	130	415	117	357	298	117	2575
34	14.60	75	130	62	233	103	171	507	144	363	281	137	2603
35	18.04	55	116	55	322	100	133	554	127	421	299	150	2899
36	13.19	91	91	174	220	121	106	447	174	500	462	121	3616
37	20.30	54	89	148	187	108	153	448	158	473	394	94	3202
38	18.18	72	105	171	237	149	242	627	165	501	446	105	3465
39	19.28	83	109	161	192	130	207	529	145	451	373	104	3096
40	15.41	78	91	162	260	136	195	591	195	571	519	136	4088
41	12.06	66	91	174	207	207	158	572	224	755	531	199	4950
42	13.54	66	81	126	251	133	89	473	126	517	451	126	3641
43	12.47	72	72	144	273	152	136	561	176	658	513	152	4411
44	16.98	59	82	130	188	135	88	412	147	483	389	130	3339
45	17.91	78	101	128	262	156	101	519	156	603	542	179	4411

Tabelle A-19:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in der Leber der Kliesche (*Limanda limanda*), südliche und zentrale Nordsee, Mai 1985. Die Anzahl der Individuen, die pro Station verwendet wurden (Pool-Proben), enthält Tabelle A-15. Konzentrationsangaben in µg/kg Leberfrischgewicht (A) und Leberfett (B).

Station	Fett (%)	HCB	α-HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	ΣDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
---------	----------	-----	-------	--------	-------	-------	-------	------	--------	--------	--------	--------	---------

A:

5	2.55	4.6	2.2	5.4	17	10.8	3.9	31.7	16.4	41.8	31.0	11.7	282
6	1.63	0.7	0.7	1.2	2.3	3.8	0.8	6.9	0.7	6.4	3.4	1.7	38
7	1.66	1.3	1.3	0.8	4.4	4.3	0.9	9.6	1.3	11.3	6.9	4.0	74
9	4.08	1.3	1.4	1.3	4.7	4.2	1.7	10.6	1.2	8.6	5.3	2.2	54
11	2.92	0.9	1.5	1.2	4.6	4.3	1.5	10.5	1.3	8.1	5.2	2.2	52
13	8.58	3.8	4.8	3.2	24.3	16.5	5.9	46.8	5.8	24.1	18.0	6.3	162
14	5.70	5.4	6.6	4.2	29.8	18.7	3.0	51.5	10.1	29.6	22.7	5.9	194
16	3.44	1.3	1.5	1.2	7.1	4.1	2.9	14.0	1.6	7.5	5.1	1.5	47
17	1.37	0.8	0.8	1.1	4.4	2.1	1.4	7.9	1.5	6.0	4.2	1.7	40
18	1.82	1.6	0.7	2.3	9.1	7.5	0.9	17.5	4.1	12.9	10.2	4.0	91
19	3.91	3.8	2.1	2.1	26.6	13.0	5.9	45.4	11.2	17.9	16.3	4.8	130
21	1.99	2.0	1.9	2.2	12.4	10.8	0.0	23.2	3.1	14.4	9.7	4.7	96
26	2.43	2.0	1.9	2.2	7.9	7.5	0.0	15.4	3.0	15.1	10.9	4.4	101
28	4.44	2.7	2.9	3.4	10.7	13.4	1.3	25.4	4.3	19.3	15.5	4.0	130
29	7.11	3.1	2.2	3.9	11.8	7.7	3.8	23.4	7.8	23.7	21.7	4.8	167
30	7.98	5.3	6.6	9.4	27.0	16.4	10.6	54.0	14.8	60.2	49.2	13.6	410
33	2.55	1.9	1.7	2.8	8.0	5.6	0.6	14.2	2.8	12.5	11.2	3.3	90
35	2.88	1.5	2.3	3.0	7.1	6.7	0.7	14.5	2.9	16.9	13.2	3.1	111

B:

5	2.55	179	85	211	667	423	153	1244	642	1638	1216	457	11040
6	1.63	45	40	74	139	231	52	421	44	393	207	104	2349
7	1.66	80	79	50	268	259	54	581	76	681	415	239	4449
9	4.08	32	34	31	115	104	42	260	30	211	129	54	1314
11	2.92	32	53	40	159	148	51	359	44	278	179	76	1775
13	8.58	44	56	37	283	192	69	546	68	281	210	74	1886
14	5.70	94	115	73	523	328	52	904	178	519	398	104	3400
16	3.44	39	43	35	207	118	83	407	46	218	149	45	1377
17	1.37	61	59	80	324	156	99	579	106	441	306	123	2904
18	1.82	88	41	126	501	414	47	962	228	709	563	221	4976
19	3.91	97	53	54	681	332	150	1162	287	457	417	124	3328
21	1.99	102	95	111	623	542	0	1165	156	724	488	237	4830
26	2.43	83	78	90	326	307	0	633	124	622	448	182	4173
28	4.44	61	65	76	241	302	30	573	96	435	350	90	2917
29	7.11	44	31	55	166	109	53	329	110	333	305	68	2355
30	7.98	66	83	118	338	206	133	677	185	755	617	171	5139
33	2.55	74	67	110	313	220	24	557	109	491	439	129	3530
35	2.88	52	79	103	248	234	23	505	100	588	459	107	3847

Tabelle A-20:

Konzentrationen chlorierter organischer Verbindungen in der Leber der Kliesche (*Limanda limanda*), südliche und zentrale Nordsee, Januar, 1986. Die Anzahl der Individuen, die pro Station verwendet wurden (Pool-Proben), enthält Tabelle A-16. Konzentrationsangaben in µg/kg Leberfrischgewicht (A) und Leberfett (B).

Station	Fett (%)	HCB	α -HCH	Lindan	ppDDE	ppDDD	ppDDT	EDDT	CB 101	CB 153	CB 138	CB 180	PCB-A60
A:													
1	14.17	0.7	1.2	4.2	13.9	7.5	1.9	23.3	7.1	32.7	23.4	10.5	222.0
7	15.26	1.7	2.1	5.1	13.6	4.6	1.6	19.8	6.2	24.1	18.7	5.9	162.3
10	23.19	7.0	8.4	10.7	28.9	16.7	16.3	61.9	7.3	45.6	33.8	10.7	300.3
13	20.65	7.3	14.8	9.9	30.3	8.7	22.5	61.5	4.0	44.5	24.9	13.9	277.7
20	17.78	2.3	3.8	4.6	25.5	6.6	4.9	37.0	4.9	18.9	12.4	5.9	124.0
21	16.14	4.9	10.1	6.0	32.3	14.1	18.3	64.7	4.1	20.3	13.8	6.0	133.7
26	24.96	4.2	6.2	6.1	23.3	2.4	13.7	39.4	8.4	17.8	11.7	4.4	113.0
27	24.18	7.3	13.9	6.0	25.1	10.9	26.0	62.0	4.2	21.3	14.9	7.6	146.0
28	21.04	2.4	4.7	4.4	20.7	5.3	7.5	33.5	5.6	19.7	13.6	6.7	3.3
31	26.28	8.6	17.6	9.9	46.1	18.0	26.1	90.2	6.6	36.1	23.0	9.1	227.3
48	15.34	2.4	3.0	3.6	18.0	4.7	4.4	27.1	8.8	18.3	12.1	9.4	132.7
49	15.33	2.2	3.3	3.8	18.7	3.8	3.6	26.1	4.9	16.7	10.9	6.7	114.3
64	15.77	8.4	6.6	11.0	32.4	21.8	10.9	65.1	11.0	62.1	46.6	17.6	421.0
66	16.90	11.8	10.8	17.8	35.7	28.6	15.9	80.2	12.7	70.2	55.4	17.1	475.7

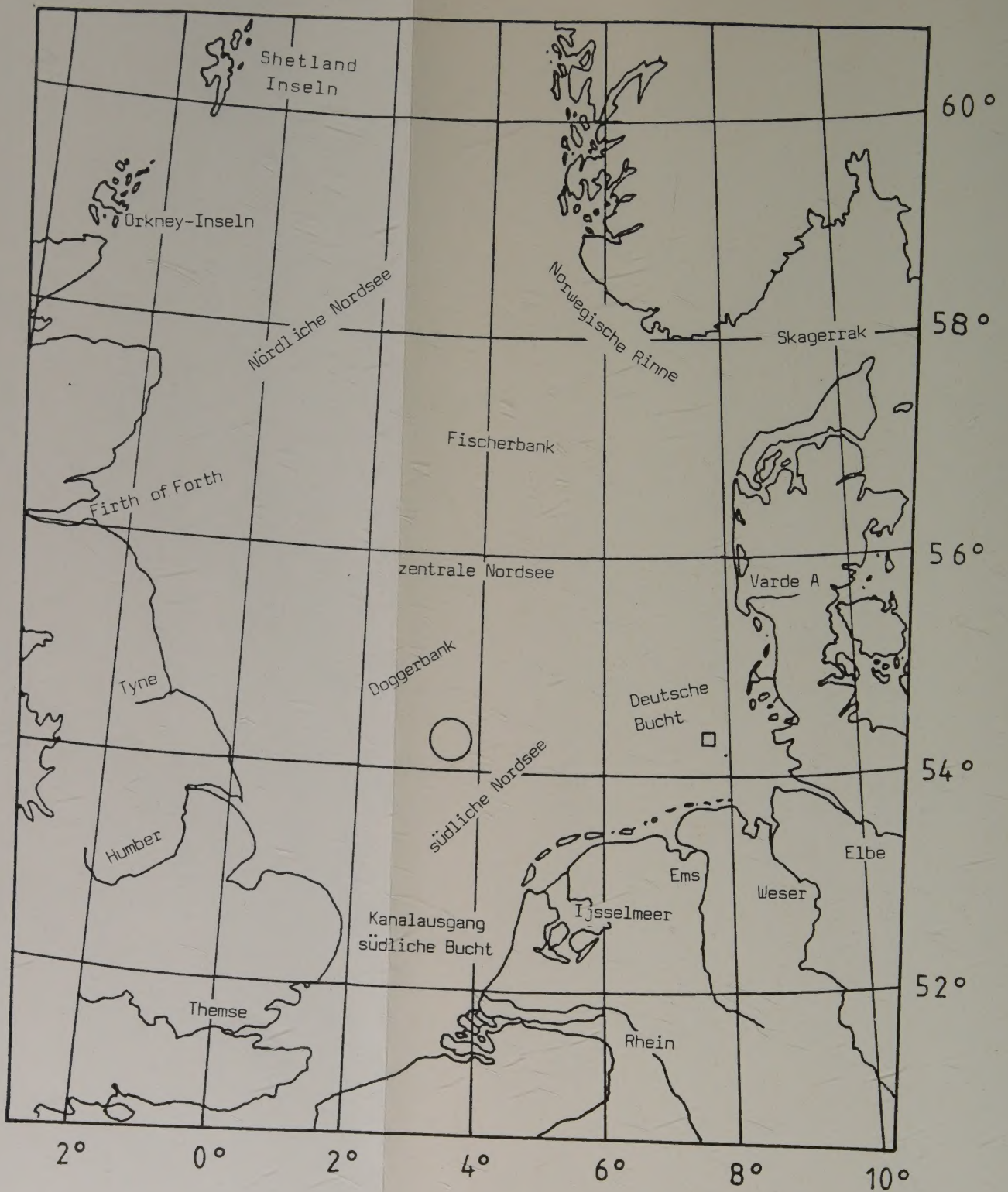
B:													
1	14.17	5	8	29	98	53	14	165	50	231	165	74	1567
7	15.26	11	14	34	89	30	10	130	41	158	122	39	1064
10	23.19	30	36	46	124	72	70	267	32	197	146	46	1295
13	20.65	35	72	48	146	42	109	297	19	216	121	68	1346
20	17.78	13	21	26	143	37	28	208	28	106	70	33	698
21	16.14	30	62	37	200	87	113	401	25	126	86	37	829
26	24.96	17	25	25	93	10	55	158	34	72	47	17	453
27	24.18	30	57	25	104	45	108	257	17	88	62	32	604
28	21.04	12	22	21	98	25	36	159	26	94	65	32	635
31	26.28	33	67	38	175	69	99	343	25	138	87	35	865
48	15.34	16	20	24	117	30	29	176	57	119	79	61	864
49	15.33	14	22	25	122	25	24	171	32	109	71	43	745
64	15.77	54	42	70	205	138	69	412	70	394	296	112	2669
66	16.90	70	64	106	211	169	94	474	75	415	328	101	2815

Lebenslauf

3. Juni 1956	Als 2. Sohn von Wilhelm und Inge Büther in Halle /Saale geboren.
April 1963 bis Dezember 1966	Besuch der Grundschule von Spaden (bei Bremerhaven)
Dezember 1966 bis Mai 1975	Besuch des Gymnasiums der Körnerschule in Bremerhaven
Mai 1975	Erhalt der allgemeinen Hochschulreife mit dem Abitur
Oktober 1975 bis Mai 1982	Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Bremen
Mai 1982	Abschluß des Studiums mit der Disputation der Diplomarbeit auf dem Gebiet der biophysikalischen Chemie
Juli 1982 bis Oktober 1983	Zivildienst bei der Spastikerhilfe Bremen e. V.
November 1983 - September 1984	Stipendium für physikalisch-chemische Arbeiten an der Universität Bremen
Oktober 1984 - Dezember 1987	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungsprojekt "Biogeochemie und Verteilung von Schwebstoffen in der Nordsee und ihr Bezug zur Fischereiologie" (BMFT MFU 05438)
Seit Feb. 1988	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungsprojekt "Fischkrankheiten im Wattenmeer"
Familienstand:	Verheiratet

Winf. Rübner, 1988

NORDSEEKARTE



□ Verklappungsgebiet für Abfälle aus der Titandioxidproduktion

○ Internationales Seeverbrennungsgebiet

Herausgegeben vom Institut für Küsten- und Binnenfischerei der
Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Palmaille 9, D-2000 Hamburg 50

Schriftleitung: Ltd. Direktor und Professor Dr. K. Tiews

Die Hefte der "Veröffentlichungen des Instituts für Küsten- und Binnen-
fischerei" werden fortlaufend nummeriert und erscheinen in zwangloser Fol-
ge.

Alle Rechte vorbehalten

Heft 99, Dezember 1988

ISSN 0343-2203

